



HAL
open science

Synthèse et fonctionnalisation de quantum dots de phosphore d'indium pour des applications optiques

Rodolphe Valleix

► **To cite this version:**

Rodolphe Valleix. Synthèse et fonctionnalisation de quantum dots de phosphore d'indium pour des applications optiques. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2021. Français. NNT : 2021UC-FAC092 . tel-04091922

HAL Id: tel-04091922

<https://theses.hal.science/tel-04091922v1>

Submitted on 9 May 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES

FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

Spécialité : Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés

Par **Rodolphe VALLEIX**

Synthèse et fonctionnalisation de quantum dots de phosphore d'indium pour des applications optiques

Soutenue le 16 décembre 2021 devant le jury :

Rapporteurs :	Mme Sandrine Ithurria , Maître de conférences, HDR – École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles M. Stéphane Parola , Professeur des universités – École Normale Supérieure de Lyon
Examineurs :	Mme Muriel Hissler , Professeure des universités – Université de Rennes 1 M. Fabrice Leroux , Directeur de recherche CNRS – Université Clermont Auvergne
Directeur de thèse :	M. Damien Boyer , Maître de conférences – SIGMA Clermont
Co-directeurs de thèse :	Mme Geneviève Chadeyron , Professeure des universités – SIGMA Clermont M. Philippe Boutinaud , Professeur des universités – SIGMA Clermont



UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES

FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

Spécialité : Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés

Par **Rodolphe VALLEIX**

Synthèse et fonctionnalisation de quantum dots de phosphore d'indium pour des applications optiques

Soutenue le 16 décembre 2021 devant le jury :

Rapporteurs :	Mme Sandrine Ithurria , Maître de conférences, HDR – École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles M. Stéphane Parola , Professeur des universités – École Normale Supérieure de Lyon
Examineurs :	Mme Muriel Hissler , Professeure des universités – Université de Rennes 1 M. Fabrice Leroux , Directeur de recherche CNRS – Université Clermont Auvergne
Directeur de thèse :	M. Damien Boyer , Maître de conférences – SIGMA Clermont
Co-directeurs de thèse :	Mme Geneviève Chadeyron , Professeure des universités – SIGMA Clermont M. Philippe Boutinaud , Professeur des universités – SIGMA Clermont

“For me, doing research is not a job. It is who I am. It is a part of my life”

Paul A. Alivisatos, 2021

Remerciements

Liste des Abréviations

A

Acac : acétylacétonate
AM : acide myristique
AO : acide oléique
AP : acide palmitique
APTMS : 3-aminopropyltriméthoxysilane

B

BàG : boîte à gants
BC : bande de conduction
BT : basse température
BV : bande de valence

D

DDA : dodécylamine
DEL(s) : diode(s) électroluminescente(s)
DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité
DIBA : *N,N'*-diisopropylbenzene-1,2-diamine
DIBAL-H : hydrure de diisobutylaluminium
-DIPP : diisopropylphényle
DMEA-Al : *N,N*-diméthyléthylamine-alane
DOSY : diffusion ordered spectroscopy
DRX : diffraction des rayons X

E

e^- : électron
EQE : efficacité externe (« external quantum efficiency »)
-Et : éthyle
Et₃N : triéthylamine
EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure
EDX : énergie dispersive des rayons

F

FT-IR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FBCP : forth-back cross polarization
FWHM : largeur à mi-hauteur

G

γ : énergie de surface ($J.m^{-2}$)

H

η : rendement de synthèse
 h^+ : trou
HDA : hexadécylamine
HDL : hydroxyde double lamellaire
HETCOR : heteronuclear correlation
HI : injection à chaud (« hot-injection »)
HSAB (ou principe de Pearson) : Hard and Soft Acids and Bases
HSQC : Heteronuclear Single Quantum Coherence
HWHM : demi-largeur à mi-hauteur

I

ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma inductif (« Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy »)
In(MA)₃ : myristate d'indium
In(PA)₃ : palmitate d'indium
In(OAc)₃ : acétate d'indium
ⁱPr : isopropyle
IRC : indice de rendu des couleurs

L

L : longueur d'arête du tétraèdre

λ_{1s-1s} : longueur d'onde de la transition excitonique

λ_{em} : longueur d'onde d'émission

LiEt₃BH : triéthylborohydrure de lithium

M

-Me : méthyle

MEB : microscopie électronique à balayage

-Mes : mésityle

MET : microscopie électronique en transmission

METSA : Microscopie Electronique en Transmission et Sonde Atomique

MOFs : metal organic frameworks

MPA : acide mercaptopropionique

N

NCx : nanocristaux

NOESY : nuclear overhauser effect spectroscopy

NPs : nanoparticules

NPLs : nanoplaquettes

O

ODA : octadécylamine

ODE : octadéc-1-ène

OLAm : oléylamine

P

P(DMA)₃ ou P(NMe₂)₃ : tris-(diméthylamino)phosphine

P(DEA)₃ ou P(NEt₂)₃ : tris-(diéthylamino)phosphine

P(NHR)₃ : tris-(oléylamino)phosphine

P(TMS)₃ ou P(SiMe₃)₃ : tris-(triméthylsilyl)phosphine

PEG : polyéthylène glycol

PCl₃ : trichlorure de phosphore

PLQY : rendement quantique de photoluminescence (« photoluminescence quantum yield »)

Q

Q₀ : vitesse de décomposition des précurseurs (ou de production de monomères réactifs)

QDEF : quantum dots enhancement film

QDEL : technologie « quantum dots electroluminescent »

QD(s) : quantum dot(s)

R

R&D : recherche et développement

r_B : rayon de Bohr

RMN : résonance magnétique nucléaire

RMN MAS : résonance magnétique nucléaire avec rotation à l'angle magique

RMN MAS (CP) : résonance magnétique nucléaire avec rotation à l'angle magique avec polarisation croisée

r_{QDs} : rayon des QDs

S

S : sursaturation

sEN : éthylènediamine *N,N'*-substituée

SG : méthode sol-gel

SILAR : successive ion layer adsorption and reaction

sPN : 1,3-propylènediamine *N,N'*-disubstituée

STEM-HAADF : microscopie électronique à balayage et transmission avec détecteur champ

sombre (« Scanning Transmission Electron
Microscope High-Angle Annular Dark-Field
imaging »)

T

TA : température ambiante

TBP : tributylphosphine

TEOS : tétraéthoxysilane

TMSCl : chlorure de triméthylsilyle

TOP : trioctylphosphine

TOPO : oxyde de trioctylphosphine

U

UDA : undécylamine

V

VD : profondeur de vallée (« valley depth »)

W

w : wurtzite

X

XPS : spectroscopie photoélectronique X « X-
ray Photoelectron Spectrometry »)

Z

zb : zinc-blende

ZnEt₂ : diéthylzinc

Zn(OA)₂ : oléate de zinc

Zn(st)₂ : stéarate d'indium

Zn(un)₂ : undécylénate de zinc

Table des Matières

Remerciements	i
Liste des Abréviations.....	iii
Table des Matières	vii
Introduction générale.....	ix
I. Étude Bibliographique	1
I.1. Les nanocristaux de semi-conducteurs ou quantum dots	5
I.2. Quantum dots à base de phosphore d'indium	24
I.3. Formation d'hétérostructures	46
I.4. Fonctionnalisation et encapsulation des quantum dots à base d'InP.....	55
I.5. Conclusion de l'étude bibliographique	62
I.6. Références	63
II. Synthèse de quantum dots de phosphore d'indium à partir d'aminophosphines	77
II.1. Introduction.....	81
II.2. Reproduction de l'état de l'art.....	82
II.3. Variations des paramètres de synthèse : essais préliminaires.....	86
II.4. Influence de la nature des aminophosphines utilisées.....	93
II.5. Utilisation de diamines	107
II.6. Conclusion	125
II.7. Références.....	127
III. Vers des applications variées pour les quantum dots de phosphore d'indium	131
III.1. Introduction	135
III.2. Les QDs InP en photocatalyse	136
III.3. Utilisation de QDs à base d'InP pour de leurs propriétés de photoluminescence	146
III.4. Conclusion.....	168
III.5. Références	170
IV. Encapsulation de quantum dots InP/ZnS dans une matrice hydroxyde double lamellaire	173
IV.1. Introduction	177
IV.2. Choix de l'espaceur	179
IV.3. Synthèses des composés hybrides espaceur-HDL et QD-espaceur-HDL.....	180

IV.4. Caractérisations des composés synthétisés	183
IV.5. Intégration du composé hybride QD-bola-HDL dans un film silicone	197
IV.6. Conclusion	207
IV.7. Références	209
Conclusion générale	213
Annexes	219
Communications scientifiques	265

Introduction générale

Depuis le Néolithique, les matériaux semi-conducteurs sont utilisés par différentes cultures pour leurs propriétés physiques remarquables. A titre d'exemple, le cinabre est un pigment rouge vif obtenu à l'origine par broyage de sulfure de mercure(II) naturel (lorsqu'il est synthétisé en laboratoire, le cinabre est appelé vermillon). Il a été utilisé depuis l'époque néolithique jusqu'au XX^e siècle. En France, il a été abandonné récemment à cause de sa toxicité.

Au début des années 1980, Alexey Ekimov, de l'institut d'optique Vavilov à Saint Pétersbourg a étudié la coloration de matrices vitreuses (à base de silicate multi-composants) dopées avec des matériaux semi-conducteurs comme CdS, CdSe, CuCl, CuBr (**Figure 1**). Il s'est aperçu lors de ses études que ces matrices vitreuses contenaient des cristaux nanométriques, qui présentaient des maxima d'absorption décalés vers les faibles longueurs d'ondes par rapport au matériau massif. Avec le physicien Alexander Efros de l'institut physico-technique Ioffe, ils ont montré que ce phénomène était dicté par la taille des cristaux. Durant la même période, en 1984, Louis E. Brus, scientifique aux laboratoires Bell (Murray Hill, NJ, Etats-Unis), a proposé une équation permettant de mettre en relation la taille des cristallites et la largeur de bande interdite d'un matériau (dans l'hypothèse de nanocristaux sphériques), montrant ainsi que les couleurs observées pour un même matériau dépendent uniquement de la taille des nanocristaux qui le composent.



Figure 1 : Photographie de nanocristaux à base de chalcogénures de cadmium synthétisés dans une matrice vitreuse à base de silicate.

Ces découvertes ont ouvert la voie à l'étude de ces nanocristaux de matériaux semi-conducteurs connus aujourd'hui sous le nom de quantum dots (QDs). Cependant le contrôle de la taille de ces entités n'était pas parfait et souvent, les synthèses ne permettaient que l'obtention de nanocristaux avec une large distribution de taille, freinant ainsi leur développement pour des applications optiques. Il a fallu attendre 1993 pour que Murray *et al.* * proposent une synthèse colloïdale de QDs à base de chalcogénures de cadmium (CdE / E = S, Se et Te) avec une distribution de taille faible et contrôlée, et une taille moyenne modulable entre 1,2 et 11,5 nm. Cette synthèse de QDs effectuée par thermolyse de précurseurs organométalliques (p. ex. diméthylcadmium et sulfure de trioctylphosphine) et injection rapide de ces derniers dans un solvant coordinant porté à haute température (300 °C) est encore la plus utilisée aujourd'hui, et permet de synthétiser des QDs de natures extrêmement variées. A l'heure actuelle, les QDs les plus étudiés sont à base de cadmium et de plomb, cependant des réglementations européennes comme REACH ou RoHS visent à réduire l'utilisation de ces éléments toxiques pour

* Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = Sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (19), 8706–8715.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

l'environnement et pour l'Homme. Ces constats ont donc poussé les chercheurs du monde entier à s'intéresser à des substituts, comme par exemple le phosphore d'indium (InP).

Depuis les premières découvertes d'Ekimov et Brus, les nombreuses études réalisées sur les nanocristaux de matériaux semi-conducteurs ont conduit à une meilleure compréhension des phénomènes liés à leur croissance, ce qui a permis aux scientifiques de synthétiser des nanocristaux dont la forme et la taille sont différentes et contrôlées.

Bien que la recherche initiale ait été guidée par la curiosité scientifique, les QDs ont trouvé des applications technologiques en lien avec l'avènement des écrans plats de plus en plus performants, notamment depuis les années 2000. Les QDs permettent une amélioration du rendu des couleurs et de l'efficacité énergétique et/ou une simplification de l'architecture des dispositifs. Par exemple dès 2013, la société Nanosys (Milpitas, CA, Etats-Unis) a commercialisé des films constitués de QDs de CdSe absorbant les radiations bleues et les convertissant en lumière verte et rouge. Ces films sont utilisés dans les dispositifs d'affichage de type écrans LCD. A partir de 2015, des films à base de QDs InP ont également été proposés sur le marché.

De nombreux travaux relatent de l'utilisation de QDs dans d'autres domaines que l'affichage, [†] comme l'éclairage, [‡] les cellules photovoltaïques [§] ou encore l'imagerie biologique. ^{**} Dans tous ces domaines, leurs propriétés optiques remarquables sont un atout indéniable.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet de recherche de la thématique Matériaux Luminescents de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand visant à diversifier sa palette de luminophores pouvant être utilisés dans des domaines allant du marquage biologique à leur utilisation dans les dispositifs à base de Diodes Electroluminescentes (DELs – ou light-emitting diodes (LEDs) en anglais). Les travaux sur des nano-luminophores comme les QDs ont par ailleurs été motivés par la demande de matériaux luminescents pouvant satisfaire à la miniaturisation des dispositifs. Leur intérêt dans les systèmes à base de micro-DELs par exemple est évident.

Ce travail de thèse est le premier proposé au sein du laboratoire portant sur la synthèse et l'étude des propriétés de QDs. Dans un souci de respect de l'environnement, ce travail a été centré sur la synthèse de QDs sans cadmium, plus précisément des QDs dits III-V de phosphore d'indium. La

[†] Bae, W. K.; Brovelli, S.; Klimov, V. I. Spectroscopic Insights into the Performance of Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *MRS Bull.* **2013**, 38 (9), 721–730.

[‡] Rreza, I.; Yang, H.; Hamachi, L.; Campos, M.; Hull, T.; Treadway, J.; Kurtin, J.; Chan, E. M.; Owen, J. S. Performance of Spherical Quantum Well down Converters in Solid State Lighting. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2021**, 13 (10), 12191–12197.

[§] Kamat, P. V. Quantum Dot Solar Cells. The next Big Thing in Photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4 (6), 908–918.

^{**} Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. *Science* (80-.). **1998**, 281 (5385), 2013–2016.

synthèse de QDs III-V représente un important défi en soi puisque, comme il sera souligné à de maintes reprises dans ce mémoire, ces QDs sont extrêmement sensibles à la présence d'eau et d'oxygène lors de leur synthèse.

De nombreuses techniques de caractérisation ont été mises en œuvre afin de comprendre et de contrôler leurs mécanismes de croissance. En routine les techniques comme la diffraction des rayons X, les spectroscopies UV-Visible et de photoluminescence ou encore la résonance magnétique nucléaire ont été utilisées. En complément, la microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre et la diffusion des rayons X aux bas angles ont également été employées.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres, le premier sera dédié à l'étude bibliographique, les trois autres, expérimentaux, permettent de répondre à deux défis importants soulevés lors de la synthèse de QDs InP, à savoir : le **contrôle de la taille** des QDs synthétisés et **l'augmentation de leur stabilité sous contrainte photonique continue**.

Dans le **premier chapitre** de ce mémoire, les différents aspects de l'état de l'art sur les QDs sont abordés. Dans un premier temps, un descriptif général de leurs propriétés optiques (absorption, émission, etc.) et de leur mécanisme de croissance nanocristalline sont présentés. Différents domaines d'application sont brièvement décrits. Les QDs de phosphore d'indium (InP) font l'objet de la suite de ce chapitre. Les différentes voies de synthèses permettant d'obtenir des QDs InP sont décrites, puis des hétérostructures de types cœur/coquille (InP constituant le cœur) sont présentées. Enfin, quelques solutions envisagées pour protéger les QDs de l'environnement extérieur sont référencées.

Le **second chapitre** concerne le cœur de ces travaux et est relatif à la synthèse des QDs InP. La première partie est consacrée à la description de la mise en place d'un montage de synthèse permettant la reproduction des synthèses décrites dans la littérature et l'établissement de procédures robustes permettant de les caractériser. Les travaux visant à contrôler la **taille** et la **distribution de taille** des QDs InP, qui sont deux caractéristiques très importantes à maîtriser pour d'obtenir des QDs compatibles avec les diverses applications visées, sont ensuite développés. La dernière partie de ce chapitre porte sur le choix de la source de phosphore et sur la réactivité « ajustable » de cette dernière. Pour étudier ce paramètre, des aminophosphines dérivées de monoamines et d'autres de diamines chélatantes ont été synthétisées afin d'étudier l'influence de la structure de l'aminophosphine sur la taille finale des QDs. Enfin l'utilisation de diamines en tant qu'inhibiteur de croissance pour les QDs InP est décrite et une étude mécanistique est présentée.

Plusieurs domaines d'application impliquant les QDs InP synthétisés au laboratoire sont présentés dans le **chapitre III**. La nécessité de fonctionnaliser la surface de ces derniers, afin d'assurer une compatibilité avec la technique de mise en forme et le milieu de dispersion choisis pour répondre à l'application visée, est mise en évidence dans ce chapitre. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés aux QDs InP seuls (non protégés) utilisés dans des applications de photocatalyse comme

INTRODUCTION GÉNÉRALE

catalyseurs pour la dépollution ou encore pour la photo-production d'hydrogène. Dans une seconde partie, les propriétés de photoluminescence sont étudiées. Une passivation de la surface des QDs InP est nécessaire pour générer la fluorescence ; aussi la deuxième partie de ce chapitre est axée sur le dépôt de coquilles de formule générale $ZnS_xSe_yTe_z$ à la surface des cœurs d'InP. Pour finir, l'emploi de ces QDs cœur/coquille luminescents dans la formulation d'encres fluorescentes est abordé.

Le **dernier chapitre** de ce mémoire est relatif à l'intercalation de QDs InP/ZnS au sein d'une matrice hydroxyde double lamellaire (HDL) de type Zn_2Al dont la distance entre les feuillets est modulée grâce à l'utilisation d'espaceurs qui se différencient à la fois par leur « dimension » et par leur nature chimique. Une étude structurale permettant de conclure quant à l'intercalation des QDs dans l'espace interlamellaire des HDL est détaillée lorsque l'espaceur bola (molécule amphiphile α,ω -dicarboxylique) est employé. Les propriétés optiques de l'hybride QD-bola-HDL sont étudiées et comparées à celles des QDs intercalés et / ou adsorbés sur les feuillets de matrices HDL. L'intérêt de l'utilisation de cet hybride bola-HDL pour protéger les QDs des irradiations bleue et UV est évalué. Différents paramètres tels que la probabilité de transfert d'énergie, la longueur d'onde d'émission, le rendement quantique de photoluminescence sont investis pour démontrer le rôle de la matrice bola-HDL sur les performances optiques et la durabilité des matrices QD-bola-HDL. La dernière partie de ce chapitre concerne l'incorporation de ces matériaux hybrides dans une matrice silicone afin d'élaborer des films composites luminescents. L'intérêt de ces revêtements pour moduler la température de couleur et l'indice de rendu de couleur d'un dispositif constitué d'une DEL bleue et d'un film composite Silicone/ YAG dopé Ce^{3+} est également discuté.

Les principaux résultats de ce travail de thèse sont résumés dans une conclusion, et des perspectives pouvant être menées afin de faire suite aux travaux présentés dans ce mémoire sont proposés.

I
Étude
Bibliographique

I. Étude Bibliographique	1
I.1. Les nanocristaux de semi-conducteurs ou quantum dots	5
I.1.1. Définition des quantum dots	5
I.1.2. Propriétés physico-chimiques des quantum dots	6
<i>Structures cristallines</i>	6
<i>Propriétés électroniques des semi-conducteurs</i>	7
<i>Propriétés optiques des QDs : absorption et fluorescence</i>	9
I.1.3. Synthèse des quantum dots et mécanismes de formation	12
<i>Éléments de théorie : nucléation et croissance</i>	12
I.1.4. Domaines d'application des quantum dots	18
<i>Les domaines de l'éclairage et de l'affichage à base de DELs</i>	18
<i>Autres applications des QDs</i>	21
I.1.5. Vers des quantum dots plus respectueux de l'environnement	22
I.2. Quantum dots à base de phosphore d'indium	24
I.2.1. Introduction sur le choix de la matrice InP	24
I.2.2. Différentes voies de synthèse pour former des NCx d'InP	25
<i>Synthèse à partir de la tris-(triméthylsilyl)phosphine</i>	25
<i>Synthèse en milieu coordinant</i>	25
<i>Synthèse en milieu non-coordinant</i>	29
<i>Synthèse à partir de phosphines de type tris-(dialkylamino)phosphine</i>	31
<i>Autres précurseurs de phosphore</i>	33
I.2.3. Mécanisme de formation et chimie de surface des nanocristaux d'InP	34
<i>Mécanisme impliquant P(TMS)₃</i>	34
<i>Mécanisme impliquant les aminophosphines</i>	36
<i>Rôle du zinc dans la synthèse d'InP</i>	39
<i>Chimie de surface des NCx d'InP</i>	41
I.3. Formation d'hétérostructures	46
I.3.1. Formation d'hétérostructures cœur/coquille	46
<i>Généralités sur les structures cœur/coquille</i>	46
<i>Synthèse des hétérostructures</i>	48
I.3.2. Hétérostructures à base d'InP	49
<i>Évolution de la synthèse de matériaux cœur/coquille à base d'InP</i>	49
<i>Étude des contraintes dans les structures cœur/coquille</i>	54
<i>Intérêts fondamentaux des hétérostructures d'InP</i>	55
I.4. Fonctionnalisation et encapsulation des quantum dots à base d'InP	55
I.4.1. Post-fonctionnalisation des QDs par échange de ligands	55
I.4.2. Encapsulation des quantum dots	58

I.5.	Conclusion de l'étude bibliographique.....	62
I.6.	Références.....	63

I.1. Les nanocristaux de semi-conducteurs ou quantum dots

I.1.1. Définition des quantum dots

Les boîtes quantiques colloïdales, plus couramment appelés quantum dots colloïdaux (nous utiliserons au cours du mémoire soit le terme « quantum dots » soit l'abréviation QDs) sont des nanocristaux de semi-conducteurs, dispersés au sein d'une matrice liquide. Ils sont souvent nommés dans la littérature de la même façon que les semi-conducteurs massifs, c'est-à-dire en fonction de leur composition chimique.

Figure 2 : Classification périodique de Mendeleïev. Le tableau est coloré par groupes : I-A (bleu), II-A (orange), III-A (bleu clair), IV-A (vert), V-A (jaune), VI-A (orange), VII-A (rouge), VIII-A (bleu foncé), VIII-B (gris), I-B (rouge), II-B (orange), III-B (bleu clair), IV-B (vert), V-B (jaune), VI-B (orange), VII-B (rouge). Les éléments sont classés par numéro atomique croissant.

I-A																		VIII-A																									
H 1.008																		He 4.003																									
Li 6.941		II-A																Ne 20.180																									
Na 22.990		Mg 24.305		III-B												IV-B		V-B		VI-B		VII-B		VIII-B		I-B		II-B		III-A		IV-A		V-A		VI-A		VII-A		VIII-A		Ne 20.180	
K 39.098		Ca 40.078		Sc 44.956		Ti 47.88		V 50.942		Cr 51.996		Mn 54.938		Fe 55.845		Co 58.933		Ni 58.693		Cu 63.546		Zn 65.38		Ga 69.723		Ge 72.64		As 74.922		Se 78.96		Br 79.904		Kr 83.80									
Rb 85.468		Sr 87.62		Y 88.906		Zr 91.224		Nb 92.906		Mo 95.94		Tc 98.906		Ru 101.07		Rh 102.905		Pd 106.42		Ag 107.868		Cd 112.411		In 114.818		Sn 118.71		Sb 121.757		Te 127.6		I 126.905		Xe 131.29									
Cs 132.905		Ba 137.327		57-71		Hf 178.49		Ta 180.948		W 183.85		Re 186.207		Os 190.23		Ir 192.22		Pt 195.08		Au 196.967		Hg 200.59		Tl 204.38		Pb 207.2		Bi 208.98		Po 209		At 210		Rn 222									
Fr 223		Ra 226		88-103		Rf 261		Db 262		Sg 263		Bh 264		Hs 265		Mt 266		Ds 267		Rg 268		Cn 269		Uut 270		Fl 271		Uup 272		Uuq 273		Uus 274		Uuo 275									
La 138.905		Ce 140.12		Pr 140.908		Nd 144.24		Pm 144.913		Sm 150.36		Eu 151.964		Gd 157.25		Tb 158.925		Dy 162.50		Ho 164.930		Er 167.259		Tm 168.934		Yb 173.04		Lu 174.967															
Ac 227		Th 232		Pa 231		U 238		Np 237		Pu 244		Am 243		Cm 247		Bk 247		Cf 251		Es 252		Fm 257		Md 261		No 259		Lr 262															

Figure 2 : Classification périodique de Mendeleïev.

Ainsi, on parle de matériaux III-V lorsqu'ils sont constitués d'éléments des colonnes III-A et V-A (p. ex. InP, InAs etc...). CdSe et HgTe sont des semi-conducteurs dits II-VI ou encore, CuCl est un matériau I-VII. Les chalcogénures de plomb (p. ex. PbS, PbSe) sont quant à eux des QDs IV-VI.

Les QDs présentent une taille généralement comprise entre 1 et 10 nm (de quelques centaines à quelques milliers d'atomes ¹), et possèdent des propriétés physiques et chimiques originales. Les premières synthèses à partir de précurseurs organométalliques datent des années 90, ² depuis lors, le développement de ce type de matériaux a subi un engouement très important tant au niveau R&D qu'au niveau industriel. Outre l'absorption de lumière sur une large gamme spectrale, la propriété la plus remarquable et la plus étudiée des QDs est leur fluorescence.

Au cours de cette partie, une description de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que de leurs méthodes de synthèse seront présentées, puis dans un second temps un bref aperçu des applications des QDs sera abordé. Pour les applications, des QDs dits cœur/coquille (p. ex. CdSe/ZnS ou II-VI/II-VI) sont souvent utilisés afin d'améliorer les propriétés optiques des matériaux de cœur et d'accroître

leur stabilité vis-à-vis du milieu extérieur. Le choix et la justification de ces QDs cœur/coquille seront explicités dans le troisième chapitre de ce mémoire.

I.1.2. Propriétés physico-chimiques des quantum dots

Structures cristallines

Les QDs présentent un empilement ordonné d'atomes, et sont présents majoritairement sous deux structures cristallines, soit une structure cubique (**Figure 3a**) de type zinc blende (zb) et de groupe d'espace $F\bar{4}3m$, soit une structure hexagonale (**Figure 3b**) de type wurtzite (w), de groupe d'espace $P6_3mc$.

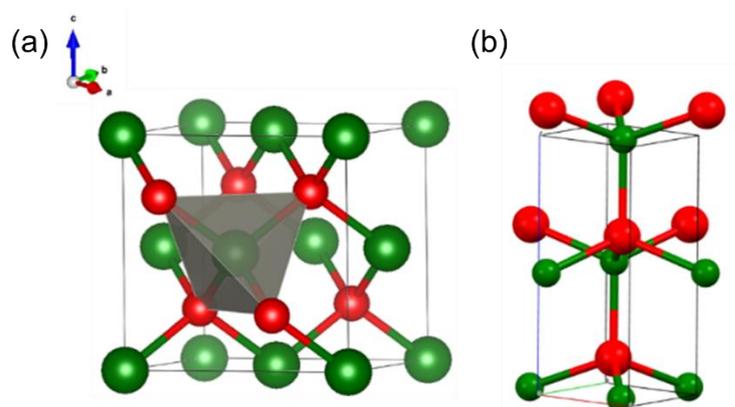


Figure 3: Représentations d'une maille de structure cristalline a) zinc blende et b) wurtzite.

Il est à noter que certains matériaux comme PbS et PbSe cristallisent dans une structure cubique à faces centrées (structure type : NaCl ou halite). La différence de structure, pour un même composé, peut modifier significativement les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs, parmi lesquelles une différence d'énergie de bande interdite^{††}, noté E_g^{bulk} , qui est pour des QDs de 1,66 eV pour zb-CdSe³ et de 1,74 eV pour w-CdSe.¹ Le **tableau 1** résume les paramètres de mailles ainsi que la famille de plusieurs semi-conducteurs parmi les plus couramment étudiés.¹

Tableau 1 : Caractéristiques cristallines de certains semi-conducteurs.

Composés	Famille de QDs	Structure cristalline (à 300K)	Paramètres de mailles (Å)
ZnS	II - VI	Zinc blende	a = 5,41
ZnSe	II - VI	Zinc blende	a = 5,668
CdSe	II - VI	Wurtzite	a = 4,3 / c = 7,01
CdSe	II - VI	Zinc blende	a = 6,08
GaP	III - V	Zinc blende	a = 5,45
InP	III - V	Zinc blende	a = 5,869
InAs	III - V	Zinc blende	a = 6,058
InSb	III - V	Zinc blende	a = 6,479
PbS	IV - VI	Halite	a = 5,936
PbSe	IV - VI	Halite	a = 6,117

^{††} Bande interdite : différence entre le haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction

Propriétés électroniques des semi-conducteurs

A l'état massif, les matériaux semi-conducteurs ont un comportement intermédiaire aux matériaux conducteurs (p. ex. métaux) et aux matériaux isolants (p. ex. verres).

Ils présentent deux bandes d'énergie remarquables, la bande de valence (BV – Bande de plus haute énergie occupée par des électrons) et la bande de conduction (BC – Bande de plus basse énergie vacante). Les positions des bandes d'énergie de ces matériaux (isolants, conducteurs et semi-conducteur) sont connues depuis de nombreuses années.

Lorsque les matériaux semi-conducteurs sont soumis à un rayonnement lumineux, d'énergie suffisante pour qu'un électron soit promu dans la BC, une paire électron-trou (e^-/h^+), appelée exciton, est créée. Le trou étant localisé dans la BV et l'électron dans la BC, ils sont liés par une interaction coulombienne.

Dans les semi-conducteurs, les excitons sont principalement de type Wannier-Mott, on dit aussi que la paire e^-/h^+ est libre. En effet, lorsque le matériau présente une constante diélectrique élevée, le champ électrique va réduire l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, les porteurs de charge seront alors plus faiblement liés. ⁴ On appelle **rayon de Bohr** la distance séparant l'électron et le trou.

Lorsque l'on se place dans un matériau non plus massif mais à l'échelle nanométrique, les principes d'absorption de lumière et de génération d'une paire e^-/h^+ sont les mêmes, en revanche on assiste à une discrétisation des niveaux d'énergie, ⁵ donnant lieu à une structure électronique intermédiaire entre la molécule et le matériau massif (**Figure 4**).

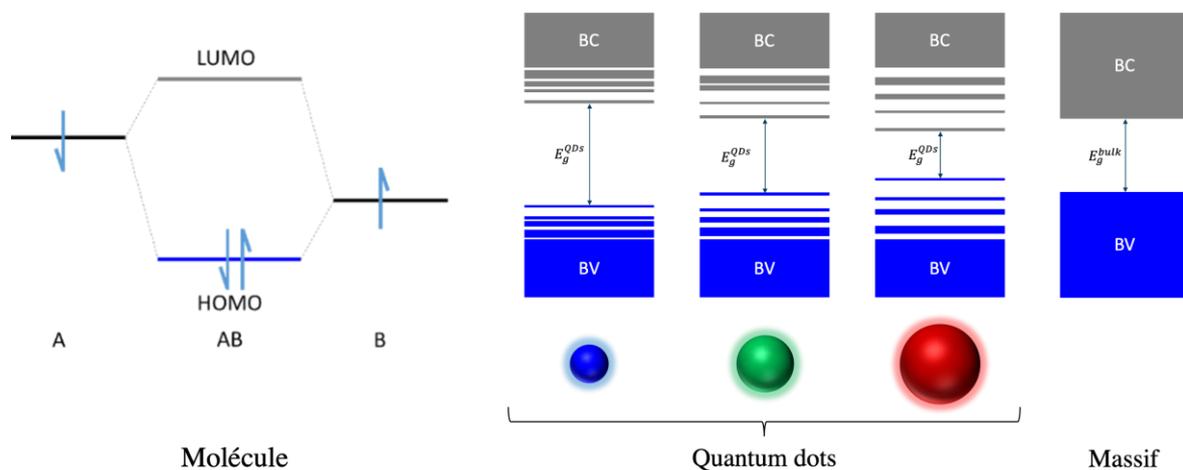


Figure 4 : Représentation schématique de la structure électronique d'une molécule AB quelconque, de QDs (l'énergie de bande interdite varie en fonction de la taille du QDs) et d'un matériau semi-conducteur massif.

Cette discrétisation des niveaux d'énergie est due à un effet de **confinement quantique**. Ekimov *et al.*, ⁶ en 1981, sont les premiers à mettre en évidence l'influence de la taille du cristal sur le

confinement quantique de l'exciton dans des nanocristaux de CuCl. L'année suivante, A. L. Efros & A. Efros proposent un premier modèle théorique. ⁷

Lorsque les dimensions du cristal deviennent suffisamment faibles, inférieures au rayon de Bohr du matériau, la paire e^-/h^+ est confinée par les dimensions du cristal, ce phénomène est appelé confinement quantique. Celui-ci dépend à la fois de la taille des cristallites mais aussi de la nature du matériau étudié. L'équation 1 permet de calculer le rayon de Bohr en fonction des paramètres physiques du matériau étudié, ceux-ci sont résumés dans le tableau 2 pour certains matériaux très souvent reportés dans la littérature.

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{e^2} * \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (\text{Équation 1})$$

Où $m_h^* = m_h^*/m_0$ et $m_e^* = m_e^*/m_0$, les masses effectives de l'électron ou du trou, ϵ est la constante diélectrique du matériaux, ϵ_0 la constante diélectrique du vide ($8,85.10^{-12}$ F.m⁻¹), m_0 la masse d'un électron ($9,1.10^{-31}$ kg) et e la charge élémentaire ($1,602.10^{-19}$ J).

Tableau 2 : Propriétés physiques de quelques semi-conducteurs (à gap direct) de structure cubique type zinc-blende.

composés	m_e^*/m_0	m_h^*/m_0	ϵ_r (F.m ⁻¹)	E_g^{bulk} (eV)	r_B (nm)
CdS	-	-	8,90	2,40	2,90
CdSe	-	-	8,30	1,66	5,20
InP	0,077	0,64	12,56	1,35	9,60
InAs	0,027	0,41	14,90	0,35	31,20

On parle de *confinement quantique fort* si $r_B > r_{QDs}$ et inversement le confinement quantique sera dit *faible* lorsque $r_B < r_{QDs}$.

Lorsque l'on étudie les nanocristaux on distingue trois catégories de confinement quantique (Figure 5) : ⁸

- Les matériaux 2D (**confinement quantique 1D**) comme les films ou les puits quantiques,
- les systèmes 1D (**confinement quantique 2D**) comme par exemple les nano-fils,
- les systèmes 0D (**confinement quantique 3D**) dont font partie les QDs et les clusters.

Dans la suite de ce mémoire seul le régime de **confinement fort** sera étudié, car c'est le type de confinement que l'on retrouve dans de nombreux matériaux semi-conducteurs. ⁹ De plus, sauf indications contraires, l'étude sera uniquement centrée sur les quantum dots (confinement quantique 3D).

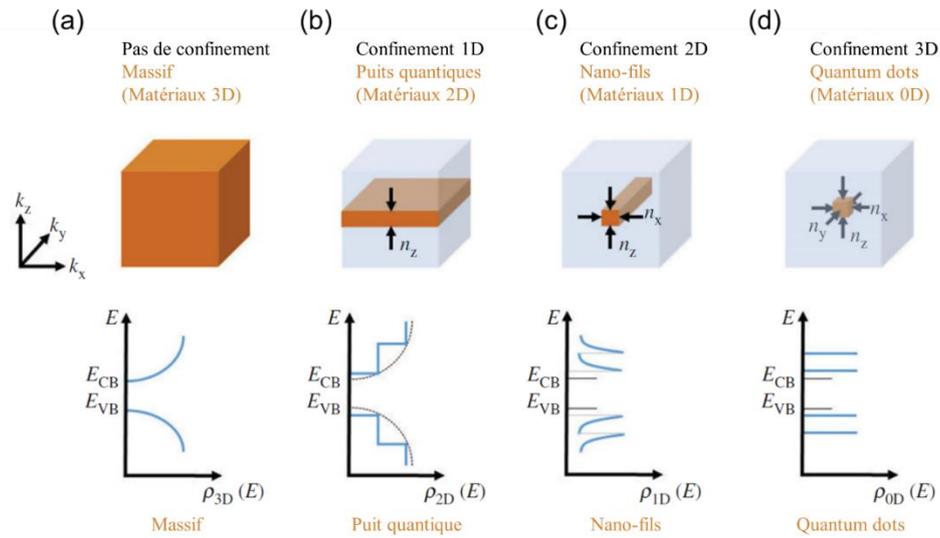


Figure 5 : Représentation des différents régimes de confinement quantique dans un semi-conducteur ainsi que la densité d'état correspondante, dans le cas a) d'un matériau massif, b) d'un puits de potentiel, c) d'un nano-fil et d) d'un quantum dots.

Un modèle théorique proposé en 1984 par L. E. Brus (Laboratoires Bell)¹⁰ permet, dans le cas de cristaux sphériques, d'exprimer l'énergie de bande interdite des QDs en fonction du rayon R de la particule (Équation 2).

$$E_{\text{gap}}^{\text{QDs}} = E_{\text{g}}^{\text{massif}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_{\text{eff}}^c} + \frac{1}{m_{\text{eff}}^v} \right) - \frac{1.765e^2}{\epsilon R} \quad (\text{Équation 2})$$

Le premier terme est le gap, noté E_{g} , du matériau massif. Le second terme correspond à l'effet de confinement quantique et le troisième correspond à l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou.

Propriétés optiques des QDs : absorption et fluorescence

Comme vu précédemment, les QDs présentent une structure électronique avec des niveaux discrets dépendant de la taille et de la nature du matériau.

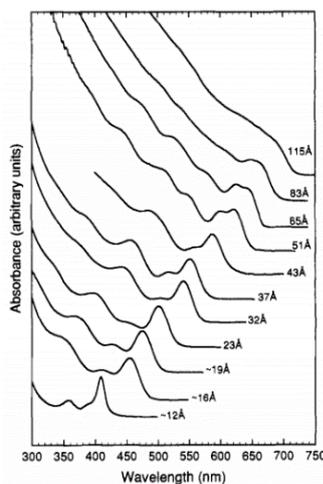


Figure 6 : Spectres d'absorption de QDs CdSe de différentes tailles et dispersés dans l'hexane.

L'absorption rend compte de la structure discrète (fine) de ces niveaux d'énergie. Les divers niveaux excitoniques d'un composé induisent un pic d'absorption dont la largeur à mi-hauteur (si la mesure est réalisée sur un ensemble de QDs en suspension dans un solvant) augmente avec l'élargissement de la distribution de taille des nanocristaux. Il est néanmoins possible, dans le cas d'un échantillon homogène en taille, de distinguer un certain nombre de transitions excitoniques (Figure 6).² Lorsqu'un échantillon n'est pas homogène en taille, seul un léger épaulement est visible sur le spectre d'absorbance.

Le processus d'absorption, consiste en la promotion d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus d'absorption est schématisé simplement sur la figure 7a. Le maximum présent sur les spectres

d'absorption correspond à la transition du premier état excitonique et on peut remonter, depuis la longueur d'onde correspondante, à l'énergie de la bande interdite des QDs étudiés (Équation 3).

$$\lambda_{excitonique} = \frac{hc}{E_g^{QDs}} \quad (\text{Équation 3})$$

Comme l'illustre la **figure 6**, la densité d'état augmente aux faibles longueurs d'onde (grandes énergies), on observe alors un continuum d'énergie ce qui permet aux QDs d'être excités sur une grande gamme de longueur d'onde.

L'absorption d'un photon d'énergie suffisante va générer la paire e^-/h^+ (**Figure 7b**) qui, en se recombinant depuis les bords des bandes de valence et de conduction, peut permettre l'émission d'un photon d'énergie plus faible, c'est le phénomène de *fluorescence* (**Figure 7c**). Mais l'exciton peut aussi se recombiner de manière non radiative au niveau des pièges (sites de surface, liaisons pendantes...).

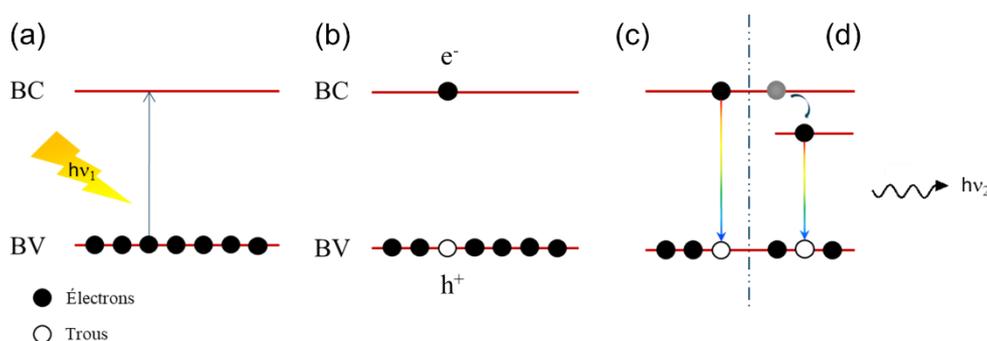


Figure 7 : a) Absorption d'un quantum d'énergie par un QDs, b) génération d'une paire électron/trou, c) recombinaison directe ou d) via des pièges.

Les défauts de surface peuvent fortement modifier l'émission des QDs, générant des niveaux d'énergie dans la bande interdite induisant ainsi des voies de recombinaisons radiatives de plus faibles énergies (**Figure 7d et Figure 8**).¹¹

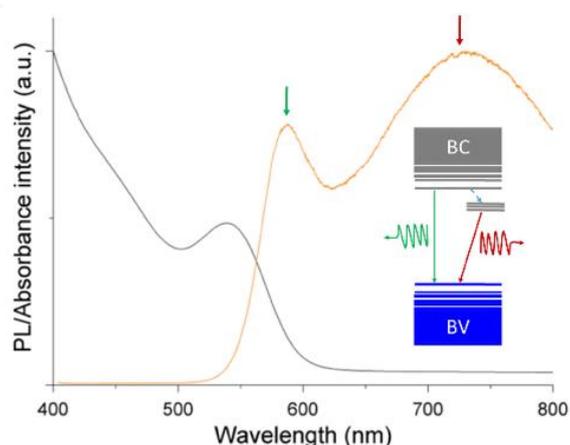


Figure 8 : Spectres d'absorption (noir) et de photoluminescence (orange) d'une solution de QDs InP (PL provenant des pièges de surface en rouge, d'une recombinaison directe en vert et en bleu pointillé une voie de recombinaison non radiative).

La recombinaison radiative n'est pas le seul mécanisme à favoriser pour exploiter les remarquables propriétés de ces QDs. En effet, les porteurs de charges peuvent être extraits, et l'exciton

dissocié, afin d'être utilisés dans des réactions d'oxydo-réduction intervenant dans des applications comme la photocatalyse.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande d'émission et la demi largeur à mi-hauteur (HWHM) de la transition excitonique rendent compte, qualitativement, de la distribution de taille plus ou moins large de l'échantillon de QDs. En effet, plus un échantillon est homogène en taille, plus ces grandeurs seront faibles.

Bien qu'il faille être prudent quant à l'utilisation de ce paramètre qui va dépendre de nombreux facteurs comme : la taille, la forme, la présence de pièges de surface, etc. pouvant varier d'un QDs à un autre et donc fausser l'interprétation que l'on fait de la FWHM (ou de la HWHM), ce paramètre sera utilisé dans ce mémoire afin de comparer la distribution de taille des échantillons synthétisés à des échantillons références.

Le décalage entre les maxima d'émission et d'absorption est appelé *déplacement de Stokes*, dû aux relaxations non radiatives, aux propriétés intrinsèques du matériau (structure fine, etc.)^{12,13} ainsi qu'au solvant de suspension. Le déplacement de Stokes est un paramètre d'étude important. En effet, un faible déplacement de Stokes est associé à un recouvrement important entre les spectres d'émission et d'absorption ce qui va induire des phénomènes de réabsorption entre les QDs et va donc fortement diminuer leur rendement quantique de photoluminescence.

Un autre paramètre essentiel dans l'étude des QDs est le *rendement quantique interne de photoluminescence* (ou PLQY de l'anglais « photoluminescence quantum yield »). Le PLQY est une mesure directe de l'efficacité de conversion d'un photon absorbé en photons émis. Il est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par les QDs par unité de temps.¹⁴ Le rendement quantique de photoluminescence est dépendant de nombreux paramètres (méthodes de synthèse, concentrations des QDs en suspension, etc.) et constitue une mesure importante reflétant la qualité des QDs. Une description plus détaillée du PLQY sera donnée au **chapitre III** (et à l'**annexe A**).

I.1.3. Synthèse des quantum dots et mécanismes de formation

Deux approches existent pour synthétiser des QDs : une méthode physique (« top-down » - descendante) et une méthode chimique (« bottom-up » – ascendante). Nous nous concentrerons sur la méthode chimique au cours de cette partie. La méthode chimique permet d'obtenir des nanocristaux à partir de précurseurs moléculaires.

Comme dit précédemment, les propriétés optiques des QDs sont conditionnées par leur taille et leur forme. Le but est d'obtenir un échantillon de taille contrôlée et de distribution de taille monomodale avec un contrôle du procédé de synthèse.

Éléments de théorie : nucléation et croissance

Les données de la littérature relatives à la description des mécanismes expliquant la croissance des QDs sont peu nombreuses. Certains travaux posent cependant les bases de modèles théoriques permettant une meilleure compréhension des processus de synthèse des QDs. **Le processus de synthèse peut être séparé en deux principales étapes, la nucléation et la croissance. Cette partie s’attachera à présenter les modèles permettant de décrire ces deux étapes d’un point de vue théorique.**

La *nucléation homogène*, encore appelée germination se traduit par l’apparition de germes cristallins au sein d’une phase thermodynamique. Le phénomène de nucléation est, par exemple, à l’origine de l’apparition de brumes (brouillards, nuages), mais aussi des QDs.

Trois approches principales permettent de décrire théoriquement la synthèse de nanocristaux (NCx) à la suite d’une nucléation dite homogène. Ce type de nucléation est un événement stochastique (aléatoire) survenant dans une solution sursaturée.

La nucléation peut être expliquée en se basant sur un modèle nommé « **la théorie classique de nucléation** ». Ce dernier date des années 1930 – 1940 et est basé sur les travaux de scientifiques comme J. W. Gibbs (1948), M. Volmer (1939), R. Becker et W. Döring (1935). Ils se sont concentrés sur l’étude de la condensation d’un gaz en liquide, mais ce traitement peut être étendu au processus de cristallisation en solution. La nucléation apparaît dans une phase sursaturée en monomères réactifs et met en compétition deux phénomènes : la création d’un volume et d’une interface.

En faisant l’hypothèse de la formation de particules sphériques de rayon r , cette compétition peut être modélisée par l’équation 4.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + \gamma 4\pi r^2 \quad (\text{Équation 4})$$

Où ΔG est l’énergie libre de formation d’un cristal, r le rayon d’une particule, ΔG_v la variation d’enthalpie libre de formation des nanocristaux par unité de volume (négative tant que la solution est sursaturée) et γ est l’énergie de surface par unité de surface (toujours positive) (**Figure 9**).

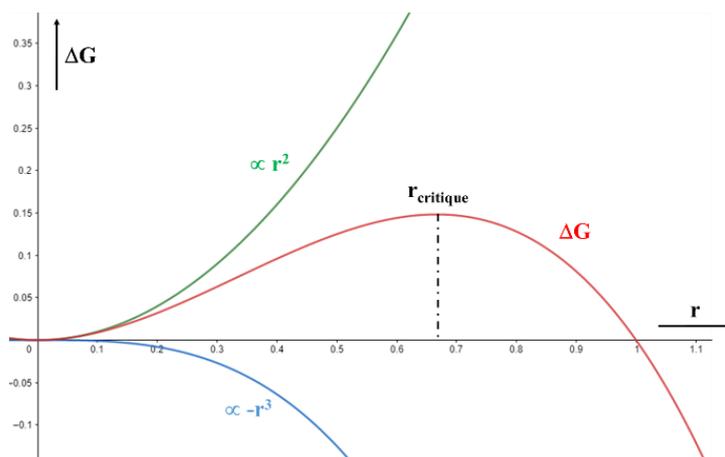


Figure 9 : Variation de l'enthalpie libre de formation des nanocristaux en fonction du rayon des germes.

La valeur de rayon pour laquelle $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ (maximum local) est appelée rayon critique, r_c (r_{critique} – **Figure 9**). Tous les cristaux de taille inférieure à r_c ne sont pas stables et se dissolvent, inversement si le rayon du nucleus dépasse le rayon critique, le cristal est stable et peut croître en solution. La valeur de rayon critique est donnée par l'équation 5 (où ΔG_v est donnée par la relation de Gibbs-Thomson).

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma V_m}{k_B T \ln(S)} \quad (\text{Équation 5})$$

Avec V_m le volume molaire et S la sursaturation en monomères réactifs. De cette équation, nous constatons que la nucléation est directement soumise à la température, à l'énergie de surface et à la sursaturation.

La théorie classique de nucléation est un modèle « simple » permettant de comprendre la synthèse de nanocristaux. Cependant ce modèle a trois principales limitations. La première est qu'à aucun moment il ne traite de la distribution de taille des nanoparticules. Deuxièmement, les rayons critiques calculés sont du même ordre de grandeur que les rayons des NCx obtenus en fin de synthèse ce qui pose des questions concernant la précision de ce modèle quant à la description de l'étape de nucléation de nanoparticules.¹⁵ Le dernier inconvénient réside dans le fait que les grandeurs telles que γ et S sont des grandeurs difficilement mesurables.

Le second modèle permettant de décrire la nucléation est celui du *bilan de matière* (de l'anglais « mass-balance »). Ce modèle, proposé en 1950, par deux scientifiques américains (Université de Columbia, NYC) V. LaMer et R. Dinegar, permet de combler certaines lacunes du premier modèle. Ils proposent un modèle en trois étapes dans lesquelles la concentration en monomères réactifs est la caractéristique principale.¹⁶

Dans ce modèle, la concentration en espèces (ou monomères) réactives augmente de manière continue grâce à la conversion des précurseurs (zone I - **Figure 10**) grâce à des réactions chimiques (hydrolyse – condensation, décomposition thermique, etc.). Une fois la concentration en monomères

suffisamment élevée (c.-à-d. $C_{\text{monomère}} = C_{\text{nucléation}}$), il y a formation de germes entraînant la diminution de $C_{\text{monomère}}$ dans la solution (zone II - **Figure 10**). Une fois que cette concentration en monomères devient inférieure à la concentration de nucléation, la phase de croissance commence alors (zone III - **Figure 10**) et dès que l'équilibre thermodynamique est atteint, le murissement d'Ostwald apparaît.¹⁷

Il est important de noter que le **temps passé dans la zone II**, où nucléation et croissance ont lieu en même temps, va **déterminer le degré de polydispersité des NCx** (en faisant l'hypothèse qu'aucun autre processus n'ait lieu). En effet, les premiers germes formés vont croître avant les derniers, la différence de taille entre ces germes définit la polydispersité.

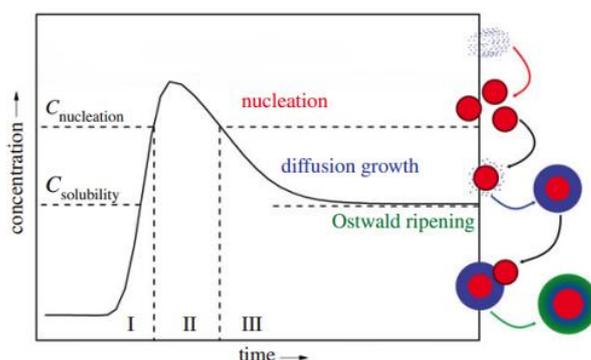


Figure 10 : Modèle de LaMer/Dinegar représentant l'évolution temporelle de la concentration en monomères réactifs lors d'une synthèse colloïdale (zone II : nucléation et croissance des germes stables simultanées).¹⁷

Une période de nucléation / croissance rapide va être un paramètre clé dans l'obtention de NCx de taille monomodale. Il faut donc, selon le modèle de LaMer, que les étapes de nucléation et de croissance soient séparées. Afin de pouvoir séparer ces étapes une méthode de décomposition à haute température (« hot-injection ») a été utilisée pour la première fois en 1993 par Bawendi *et al.* afin de synthétiser des QDs de CdSe hautement cristallisés et homogènes en taille.² Cette méthode (**Figure 11**) consiste en une injection d'un précurseur à température ambiante dans un milieu réactionnel à haute température (180 – 300 °C).

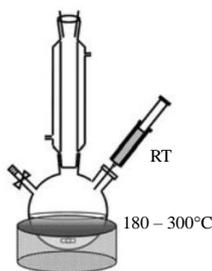


Figure 11 : Schéma illustrant la méthode de « hot-injection ».

Dans les secondes suivant cette injection, nous observons une diminution de la température ainsi qu'une diminution du nombre de monomères due à une augmentation de la concentration de germes en solution. Ce phénomène marque la fin de l'étape de nucléation et le début de la phase de croissance. **La méthode de décomposition à haute température est la méthode de synthèse de nanocristaux la plus utilisée de nos jours.**^{18,19}

Une méthode alternative, la méthode « heat-up », permet la formation de nanocristaux de faible distribution de taille. Avec cette méthode, l'injection de précurseurs n'est pas nécessaire, tous les précurseurs (réactifs, solvant et ligands de surface) sont présents dès le début de la synthèse. La température est ensuite augmentée depuis la température ambiante jusqu'à une température cible plus haute, de l'ordre de 200 ou 300 °C.²⁰ Cette méthode de synthèse est plus facilement transposable à grandes échelles, mais nécessite un lourd développement de la chimie des précurseurs.

Même si le modèle proposé par LaMer et Dinegar est utile pour comprendre comment obtenir des particules de taille monomodale, il ne nous renseigne pas sur les paramètres déterminant la taille finale et les relations entre ces derniers.

Dans les années 90, T. Sugimoto a ajouté des précisions au modèle de LaMer. En posant l'hypothèse que la concentration en monomère réactif est constante durant la nucléation, cela veut dire que les monomères produits lors de l'étape de nucléation doivent être consommés soit par la croissance soit par la nucléation de NCx. Il propose alors le bilan de matière suivant (**Équation 6**) :²¹

$$Q_0 V_m = v_0 \frac{dn}{dt} + nv' \quad (\text{Équation 6})$$

Dans cette équation, Q_0 est la vitesse de production des monomères réactif ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$), V_m le volume molaire ($\text{nm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), v_0 est le volume du premier nucleus (nm^3), v' est la vitesse de croissance d'un nucleus durant la phase de nucléation ($\text{nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ – constante), n et $\frac{dn}{dt}$ sont respectivement le nombre de particules et la vitesse de production (nucléation) de ces particules. Lorsque l'étape de nucléation est terminée, la vitesse $\frac{dn}{dt}$ est nulle, on peut écrire alors :

$$\frac{Q_0 V_m}{v'} = n \quad (\text{Équation 7})$$

Cette équation permet de mettre en évidence que le nombre de particules formées lors de la nucléation dépend uniquement des constantes liées au matériau et de la vitesse de production des monomères, mais pas de la vitesse de nucléation, ni de la taille du rayon critique, ni de la durée de la phase de nucléation.

Ce modèle prédit aussi que plus un précurseur va être réactif plus le nombre de particules formées va être important. Ces diverses relations ont été utilisées avec succès pour modéliser la formation de nanoparticules de bromure et de chlorure d'argent (AgBr ^{22,23} et AgCl ²¹) et sur des systèmes plus récents comme CdSe ,^{24,25} CdS ,^{25,26} PbSe ²⁷ et PbS ²⁸ par exemple.

Remarque : influence de la vitesse de conversion des précurseurs (Q_0).

Une modification de la vitesse de formation des monomères réactifs permet de moduler la taille ainsi que la distribution de taille des QDs synthétisés.²⁹ En effet comme le montre l'**équation 7**, la vitesse de conversion des précurseurs (Q_0) est proportionnelle au nombre de germes formés lors de la

nucléation (n). Par conséquent, la concentration en QDs sera plus importante dans le cas d'un précurseur très réactif. Autrement dit, un précurseur très réactif générera une large quantité de germes. **Du fait de sa plus grande réactivité, un précurseur très réactif aura tendance à mener à la formation de NCx de plus faibles diamètres que dans le cas d'un précurseur peu réactif.**

Le troisième modèle de nucléation est basé sur des *mécanismes de polymérisation*. Les étapes de nucléation et de croissance sont les mêmes que dans le cas du modèle de LaMer. Cependant, ces différentes étapes présentent beaucoup de mécanismes sous-jacents qui possèdent leurs propres caractéristiques (constantes de vitesse, etc.). Ce dernier modèle permet de prendre en compte les différentes étapes suivantes : accrochage, décrochage des monomères à la surface des cristaux, etc.

Ces trois modèles permettent une bonne compréhension de la synthèse des nanocristaux. Toutefois, certains paramètres pouvant influencer la synthèse des QDs ne sont pas pris en considération. Nous pouvons citer :

- La formation de cluster pendant la synthèse a été rapportée dans de nombreux travaux^{30,31,32,33} et ces derniers sont certainement présents dès le début de la synthèse. Leur rôle est encore soit inconnu soit sujet à controverse.
- La possibilité de nucléation de nanoparticules catalysée soit par la présence d'espèces insolubles dans le milieu soit par la nucléation sur d'autres particules du milieu.

Il va de soi que chaque variation imposée aux précurseurs moléculaires ou aux monomères réactifs (changement de configuration, de structure, etc.) peut avoir un effet sur la synthèse des particules, ce qui aura pour conséquence de s'écarter des modèles précédemment décrits.

À la suite de cette étape de *nucléation*, la sursaturation en monomère réactif va diminuer et le système va évoluer vers la phase de *croissance*. Une fois encore, des modèles théoriques vont permettre l'étude de cette seconde étape. La croissance d'un germe nécessite la diffusion des monomères réactifs vers la surface du nanocristal et une interaction avec cette dernière.

Lorsque l'on se place dans un régime contrôlé par la diffusion, on obtient l'**équation 8** déterminée par T. Sugimoto en 1987.³⁴

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma DV_m^2 C_\infty^0}{rRT} \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (\text{Équation 8})$$

Les équations nécessaires à l'établissement de cette formule sont disponibles en **annexe B**. On peut tracer la **figure 12** grâce à l'**équation 8**.²⁹

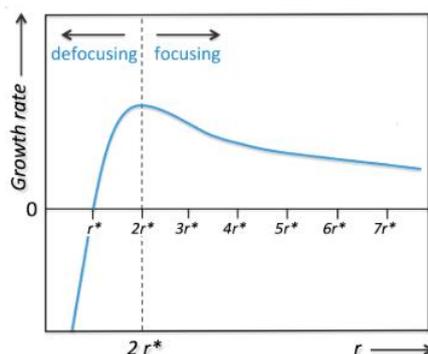


Figure 12 : Vitesse de croissance en fonction du rayon, dans un régime contrôlé par la diffusion.

Deux zones sont remarquables sur la figure précédente :

- $r < r^*$ (r^* , le rayon critique) : pas de croissance, dissolution des germes,
- $r > 2r^*$: régime de « size focusing » cela signifie que la distribution de taille diminue.

Il est à noter que lors de la croissance des nanoparticules la concentration de monomères diminue (et donc la sursaturation – voir **Équation 5**), le rayon critique augmente provoquant ainsi un élargissement de la distribution de taille. Alivisatos *et al.*³⁵ ont montré que ce phénomène peut être évité grâce à une multiple injection de précurseur.

La *nucléation* et la *croissance* ne sont pas les seuls phénomènes entrant en jeu dans la synthèse de QDs, un effet thermodynamique provoquant un élargissement de la distribution de taille, appelé le *murissement d'Ostwald* ou *effet Kelvin*, a lieu après l'étape de croissance. Les petites particules étant plus solubles que les grosses ceci a pour effet d'amplifier les différences de taille entre les nanoparticules. La force motrice de ce phénomène est la diminution de l'énergie libre des nanoparticules, proportionnelle au carré du rayon de la nanoparticule. Cette étape de murissement apparaît après l'étape de croissance, quand le milieu se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique. Cependant les monomères toujours présents en solution entraînent un déplacement de matière allant des petites particules vers les grosses. Ce phénomène a été modélisé par deux groupes, celui de M. Bawendi¹⁵ et celui de P. Mulvaney en 2009.³⁶

En résumé, la croissance des QDs se décomposent en deux principales étapes, la nucléation et la croissance et les différents avantages et inconvénients de ces modèles sont résumés dans le **tableau 3**.

Tableau 3 : Résumé des différents modèles et étapes permettant de décrire la synthèse de NCx.

Modèles	Informations	Inconvénients
Théorie classique	Compréhension globale de la synthèse de NCx sphériques.	$r_{critique}$ du même ordre de grandeur que r_{NCx} : questionnement sur la précision du modèle γ et S difficilement mesurables Distribution de taille absente du modèle.
Bilan matière	Informations sur la taille et la distribution de tailles . Précision de T. Sugimoto : lien entre réactivité Q_0 et n et v	Pas d'informations sur les paramètres influençant la taille finale
Polymérisation	Même base que le bilan matière mais avec des précisions sur les réactions élémentaires	-
Étape de croissance	Peut être gérée par le phénomène de diffusion ou par les réactions à la surface $r < r_{critique}$: les NCx se dissolvent $r > r_{critique}$: NCx peuvent croître .	-
Effet Kelvin / Murissement d'Ostwald	Élargissement de la distribution de taille (dissolution des petites particules au profit des plus grosses)	-

I.1.4. Domaines d'application des quantum dots

Depuis leur découverte dans les années 80, l'intérêt des QDs n'a cessé de croître. Ils sont en effet utilisés dans de nombreux domaines d'applications. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer l'imagerie médicale^{37,38-39} ou encore des secteurs de hautes technologies tels que l'informatique quantique,^{40,41,42} la confection de photodétecteurs,³⁷ et de lasers.^{43,44} Dans le cadre de ce mémoire nous nous sommes intéressés aux domaines d'applications suivants : les dispositifs d'éclairage et d'affichage à base de diodes électroluminescentes (DELs) bleues et / ou UV et, à la photocatalyse.

Les domaines de l'éclairage et de l'affichage à base de DELs

- Domaine de l'Éclairage

Depuis les travaux de I. Akasaki, H. Amano et S.Nakamura (prix Nobel 2014) sur les DELs bleues, les dispositifs à base de DELs se sont beaucoup développés⁴⁵ et ces dernières ont gagné de nombreuses parts de marché avec au premier plan leur utilisation dans des dispositifs d'éclairage dont l'éclairage grand public. L'utilisation de ces DELs s'est étendue à d'autres domaines comme les lampes (intérieures et extérieures) et le rétro-éclairage des écrans.

Si l'on s'intéresse à l'émission de lumière blanche, celle-ci peut être générée à partir de l'association de trois DELs de couleur (rouge, verte et bleue)⁴⁶ ou par la combinaison de DELs Bleues et/ou UV avec un ou plusieurs luminophores.

Pour des raisons de facilité de fabrication, de faible coût de production, de longue durée de vie (40 000 heures) ou encore de stabilité des paramètres photométriques ^{**}, les dispositifs à DELs disponibles sur le marché sont basés sur la deuxième option (DELs + luminophores). ⁴⁶ Les plus courants associent une puce semi-conductrice bleue (InGaN, GaN) émettant à environ 460 nm et un luminophore jaune à base de terres rares, le YAG : Ce³⁺ (Y₃Al₅O₁₂). Généralement un luminophore émettant dans le rouge et excitable dans le bleu est ajouté afin de garantir une bonne colorimétrie (IRC élevé) et une température de couleur chaude comme nous le verrons par la suite. La combinaison des différentes émissions produit ainsi de la lumière blanche. Depuis quelques années et grâce à leurs fascinantes propriétés optiques, les QDs ont fait leur apparition en tant que matériaux alternatifs aux luminophores à base de terres rares. Une preuve de concept est proposée par le groupe de Bawendi qui a développé une DEL blanche composée d'une puce GaN associée à des QDs de CdSe émettant dans le vert et le rouge permettant ainsi la production de lumière blanche. ⁴⁷ Ziegler *et al.* ont proposé, en 2008, un prototype de DEL émettant de la lumière blanche neutre (3900 K), celle-ci est constituée de QDs InP/ZnS émettant une lumière rouge ($\lambda_{em} = 605 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$), dispersés dans une matrice de silice. ⁴⁸

Plus tard, des QDs à base de cadmium (CdSe/CdS/ZnS pour le rouge et CdSe/ZnS/Cd(Zn)S pour le vert) ont été synthétisés et utilisés par combinaison avec une DEL bleue pour produire une lumière blanche comme illustré sur la **figure 13**. ⁴⁹

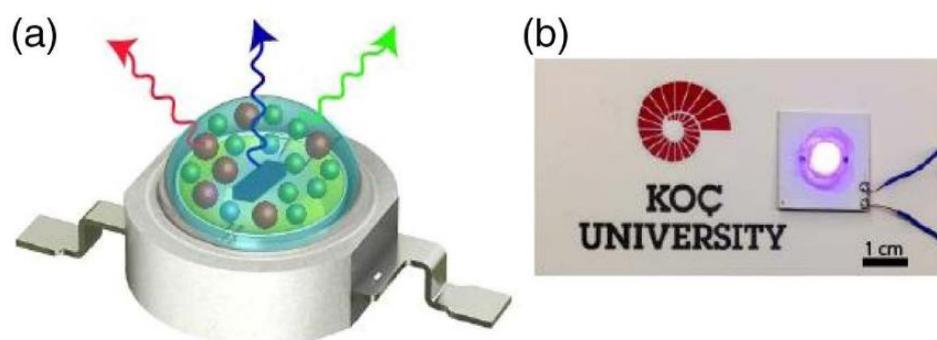


Figure 13 : a) Schéma de la DEL (les sphères vertes et rouges représentent les QDs et les flèches représentent les émissions de lumière rouge, verte et bleue). b) Photographie du prototype en fonctionnement.

D'un point de vue commercial, la seule entreprise proposant des dispositifs à base de QDs est OSRAM Opto Semiconductors. Ils commercialisent une DEL à base de QDs CdSe (référence OSCONIQ[®]E 2835 QD CRI90 – **Figure 14**) avec une haute efficacité et un IRC élevé (90).

^{**} Indice de rendu des couleurs (IRC), température de couleur, efficacité.

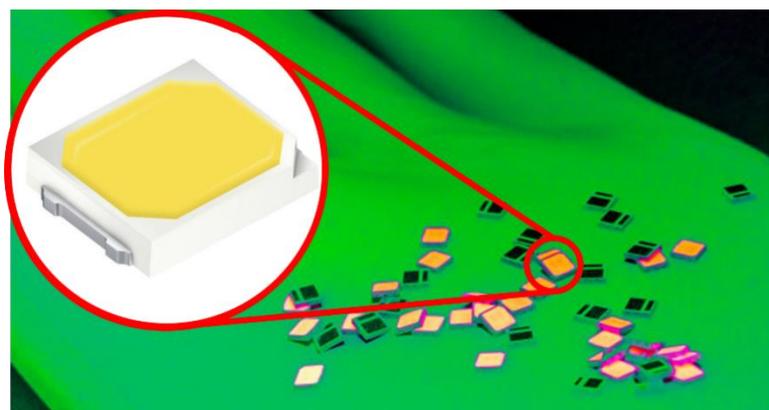


Figure 14 : Photographie et gros plans sur la DEL à base de QDs CdSe commercialisée par OSRAM Opto Semiconductors.

- Domaine de l’Affichage

Dans le domaine de l’affichage, il existe de véritables enjeux pour obtenir des images avec la plus haute résolution. Ceci peut passer par la miniaturisation des pixels, en augmentant leur nombre on va ainsi accroître la résolution des images et la production d’une émission de couleurs saturées. Les QDs, du fait de leur taille nanométrique et de leur bande d’émission étroite, sont compatibles avec une utilisation dans le domaine de l’affichage haute résolution.

Sur ces sujets, les acteurs sont à la fois des laboratoires académiques et des grandes entreprises. Pour le domaine de l’affichage, les QDs sont utilisés pour leurs propriétés de photoluminescence et d’électroluminescence. A l’échelle « laboratoire », de nombreux matériaux ont été testés. Certains résultats prometteurs sont présentés dans le **tableau 4**.

Tableau 4 : Exemples de QDs utilisés pour leurs propriétés de photoluminescence ou d’électroluminescence.

	QDs	PLQY (%)	Longueur d’onde d’émission (nm)	Efficacité ^{a)} (%)	Année	Réfs.
Photoluminescence	CdSe	> 50	450	-	2015	50
		> 50	520	-	2015	50
		> 50	630	-	2015	50
Électroluminescence	InP	100	630	21,4	2019	51
		72	505	3,46	2013	52
	CdSe	90	525	22,9	2019	53
		87	468	19,8	2017	54
	ZnSeTe	84	445	9	2020	55
		80	520	7,6	2020	56

^{a)} Efficacité : dans le cas d’une diode basé sur les propriétés d’électroluminescence des QDs rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre d’électrons injectés dans le dispositif.

Dans le monde de l’industrie, dans un premier temps, des QDs (émettant dans le vert et le rouge) ont été utilisés dans la technologie LCD afin d’améliorer la qualité des images (**Figure 15a**). L’IRC et l’efficacité lumineuse sont nettement améliorés grâce à leur utilisation. Cette technologie est commercialisée, sous le nom de QDEF (de l’anglais « quantum dots enhancement film »).

- En 2013, des films QDEF à base de quantum dots contenant du cadmium équipent des écrans LCD.
- A partir de 2015, commercialisation de films QDEF à base de QDs InP.

En 2019, la technologie QDEF à base d'InP équipe environ 65 % des écran à base de QDs (tablettes, ordinateurs, télévision, etc.).⁵⁷

Toujours dans le domaine de l'affichage, de nouvelles technologies sont à l'étude, celle présentée sur la **figure 15b** est basée sur le phénomène d'électroluminescence. Ces dispositifs sont composés de QDEL (en anglais « quantum dots electroluminescent »), c'est-à-dire trois dépôts de QDs de couleurs primaires qui vont être excités par un courant électrique. L'utilisation des QDs pour leur propriétés d'électroluminescence par rapport à l'utilisation de films QDEF (basé sur le phénomène de photoluminescence) parmi lesquels nous pouvons citer :

- Des coûts de production faibles.
- Une plus haute brillance et une efficacité accrue des dispositifs.
- Une réduction de la quantité de luminophores nécessaire à la confection des écrans, par exemple pour des écrans à base de phosphure d'indium la quantité passerait de 29 mg.m⁻² pour le QDEF à 1,6 mg.m⁻² pour le QDEL.⁵⁷

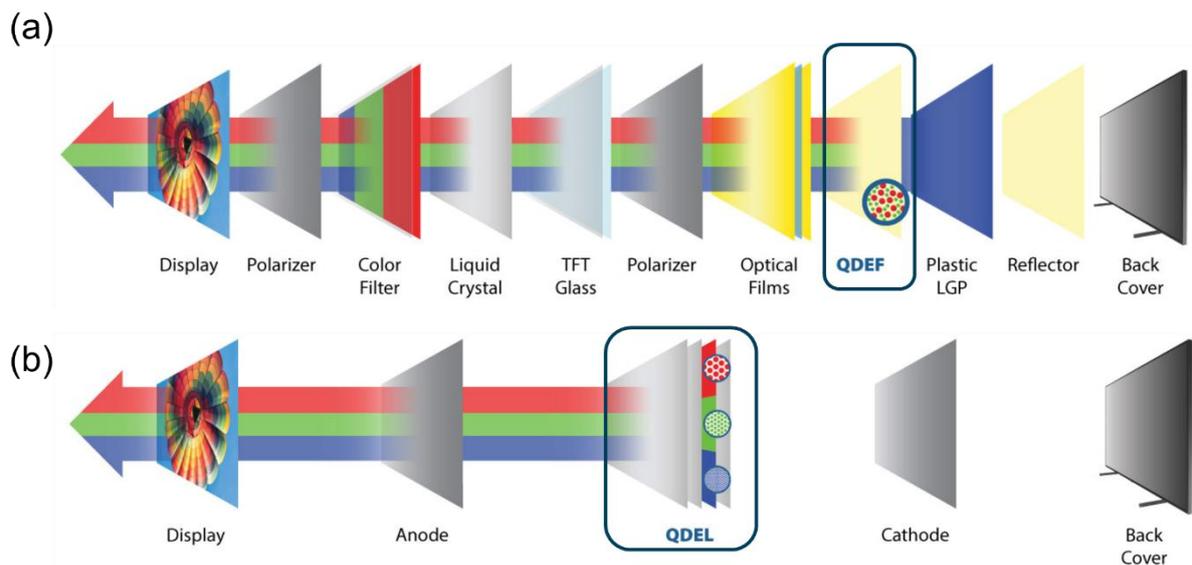


Figure 15 : Schémas représentant des dispositifs d'affichage à base a) de QDEF et b) de QDEL.

Autres applications des QDs

De nombreuses autres applications sont accessibles aux QDs dont le domaine du photovoltaïque. Malgré un fort engouement pour l'intégration des QDs dans les cellules solaires, l'efficacité de ces cellules à base de QDs est d'environ 16,6 % (université du Queensland) contre environ 23 % pour une cellule à base de silicium polycristallin et 47 % pour des cellules en silicium monocristallin (six jonctions) pour des applications spatiales.⁵⁸ Il est à noter que les cellules photovoltaïques à base de

pérovskite, une technologie plus jeune qui ne sera pas décrite dans ce mémoire, permettent d'obtenir une efficacité atteignant 29 % (tandem pérovskite/Si).

Les QDs sont aussi utilisés pour leurs propriétés optiques dans le domaine de la photocatalyse. Notamment pour des application d'intérêt comme la photo-production d'hydrogène ⁵⁹ (Figure 16a) ou encore dans des dispositifs de dépollution (Figure 16b). ⁶⁰

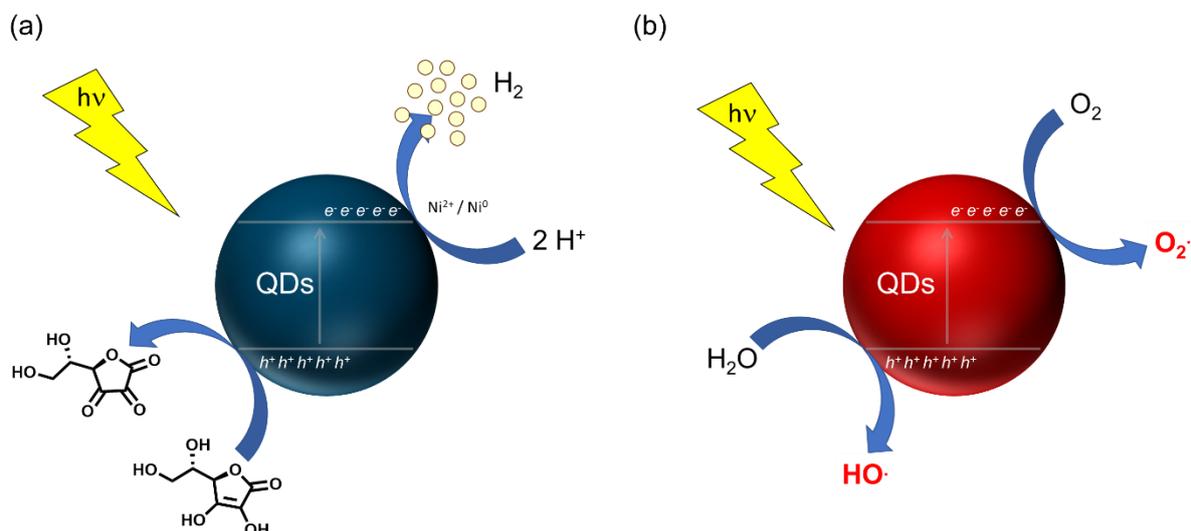


Figure 16 : Schémas illustrant les mécanismes a) de production d'hydrogène (le rôle des différentes espèces chimiques sera décrit au chapitre III) et b) de radicaux permettant la dégradation de polluants organiques.

I.1.5. Vers des quantum dots plus respectueux de l'environnement

Les quantum dots les plus performants et les plus étudiés depuis les années 80 sont du type CdSe, CdTe et CdS. Le cadmium est un élément hautement toxique pour l'environnement et pour l'Homme, il impacte les reins, le squelette et le système respiratoire humain. ⁶¹ A cause de cette nature toxique du cadmium les autorités ont mis en place la réglementation RoHS (Restriction of Hazardous Substances in electrical and electronic equipments) qui limite l'utilisation de cadmium à 0,01% (≈ 100 ppm) par unité de poids dans dix domaines d'utilisation dont l'éclairage et les outils électroniques et électriques. ⁶² Le **tableau 5** et le **tableau 22** en **annexe B** reportent une liste de QDs sans cadmium pouvant être utilisés dans des applications d'éclairage, d'affichage, de transport d'information, de communication, etc. en tant que substituts aux divers éléments toxiques (Cd, Pb...). ⁶³

Tableau 5 : Résumé de quelques propriétés de quantum dots sans cadmium.

Composés (Type de QDs)	Types de semi- conducteurs	Rayon de Bohr (nm)	Bande interdite (eV)	Méthode de synthèse	Taille QDs (nm)	Pic excitonique (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	PLQY (%)
InP	III-V	9,6	1,35	Solvothermale HI	2,3 – 3,2 2,8	473 – 617 -	530 – 628 non luminescent	5,3 – 18 -
InP/ZnS		-	1,35 / 3,66	HI	1,5 – 7	-	450 – 750	> 40
				HI	2,8 – 3,2	-	520 – 594	60 – 80
				HI	3,3 – 4	425 – 600	482 – 635	8 – 60
InP/ZnSe		-	1,35 / 2,68	HI	2,8 – 3,2	-	530 – 630	50
				HI	2 – 3	-	625	> 50
InP/GaP/ZnS		-	1,35 / 2,24 / 3,66	HI	3 – 5	-	500 – 610	< 85
				Heat up	2,7 – 4,1	-	450 – 650	40 – 85
AgInS ₂	I-III-VI ₂	5,5	1,87	-	3,9 – 6,3	-	689 – 817	< 13
				Aqueuse (BT)	env. 2,4	-	561 – 625 ^a	3,6 – 11,6
AgInS ₂ /ZnS		-	1,87 / 3,66	Aqueuse (BT)	env. 2,8	400 – 550	535 – 607 ^a	18,4 – 39,1
				HI	-	-	450 – 750	-

^a : variations du ratio Ag:In

HI : hot injection, SG : Sol-Gel, Aqueuse (TA)/(BT) : synthèse en milieux aqueux à température ambiante / Basse température, BT : Basse température.

I.2. Quantum dots à base de phosphure d'indium

I.2.1. Introduction sur le choix de la matrice InP

Depuis plus d'une vingtaine d'années, de nombreuses études ont été menées sur les QDs à base d'InP. Le *phosphure d'indium* est un semi-conducteur III-V à gap direct, avec un rayon de Bohr de 9,6 nm et une énergie de bande interdite de 1,35 eV (300 K). Il présente un effet de confinement quantique plus marqué que celui observé dans les QDs II-VI (p. ex. CdSe_{wurtzite} : $E_g^{\text{bulk}} = 1,74 \text{ eV} - r_B = 4,6 \text{ nm}$). Cela signifie que la longueur d'onde d'émission de ces QDs sera plus sensible aux variations de taille. Cette caractéristique permet aux QDs de *phosphure d'indium* d'émettre à des longueurs d'onde d'émission modulables du bleu au proche infrarouge en modifiant uniquement leur taille.⁶⁴ Par ailleurs, la nature de la liaison, plutôt covalente dans le cas d'InP ($f_i^{\text{InP}}=0.42$)^{§§} et ionique pour les semi-conducteurs II-VI (p. ex. $f_i^{\text{CdSe}}=0.70$, $f_i^{\text{CdTe}}=0.72$),⁶⁵ sera un paramètre crucial à prendre en compte lors de la synthèse des QDs. En effet, synthétiser ce type de composés fortement covalents nécessitera de travailler à des températures plus élevées et de choisir des précurseurs plus réactifs que ceux utilisés pour former des composés ioniques comme CdSe. Quelques études récentes rapportent également que les QDs InP sont moins toxiques que leurs homologues à base de CdSe.⁶⁶ Cette caractéristique est intéressante étant donnée les restrictions européennes sur le cadmium (REACH,⁶⁷ RoHS⁶²) et ouvre des possibilités d'utilisation des QDs InP dans de nombreux domaines d'applications (écrans, imagerie biologique ou éclairage).

De manière générale, les QDs à base de phosphure d'indium développés jusqu'à maintenant et référencés dans la littérature présentent des propriétés optiques (rendements quantiques, largeur de bande d'émission) inférieures à celles des QDs de type CdSe. Les QDs InP se caractérisent par des largeurs de bande d'émission bien supérieures à celles obtenues pour des QDs à base de cadmium ($\approx 45 \text{ nm}$ pour InP contre $\approx 20 \text{ nm}$ pour CdSe⁶⁸). L'inhomogénéité des tailles des QDs InP, expliquant la largeur à mi-hauteur importante de la bande d'émission, est parfois expliquée par la nature covalente de la liaison InP, dont les conditions de synthèses ne permettent pas la séparation des étapes de nucléation et croissance (voir **page 12**). Cet élargissement de la distribution de taille peut être le résultat du fort confinement dans les nanocristaux InP entraînant une importante fluctuation de l'énergie de la bande interdite d'InP en fonction de la taille des QDs.²⁹

Ces dernières années, de nombreuses revues sont parues, montrant un engouement grandissant pour ces QDs III-V,^{69,29,70} où l'objectif est d'obtenir la distribution de taille la plus étroite possible.

§§ f_i^{AB} est le caractère ionique de la liaison $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (ou $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$) et est calculé par la formule suivante $f_i^{\text{AB}} = \sin^2(\varphi) = C^2/E_g^2$ où C est le gap hétéropolaire et $E_g=E_h+iC$ avec E_h le gap homopolaire.⁶⁵

Nous allons maintenant nous attarder sur les différents procédés de synthèse décrits dans la littérature. Les résultats en termes de taille et de distribution de taille seront précisés. Ce bilan nous permettra de mettre en avant les avancées que nous proposons dans le cadre de ce travail de thèse.

I.2.2. Différentes voies de synthèse pour former des NCx d'InP

Les premières synthèses de semi-conducteurs III-V ont été réalisées durant le début des années 90, P. A. Alivisatos propose une synthèse de GaAs ⁷¹ et en 1989, Dougall *et al.* synthétisent du GaP dans des cages de zéolithe Y. ⁷² La première synthèse d'InP a été réalisée en 1990 par Uchida *et al.* ⁷³ qui proposèrent une synthèse d'InP dans des cages de zéolithes de type mordenite ($\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8\text{SiO}_2]_{76.8}$). Les zéolithes sont placées dans un bain de sel d'indium ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) afin de remplacer les ions sodium par des ions indium. Une fois les ions In^{3+} piégés dans les cages de zéolithes, celles-ci sont lavées à l'eau dé-ionisée afin d'éliminer les ions nitrates. Le tout est chauffé (150 °C – 2 heures ; 175 °C – 6 heures puis 300 °C – 15 minutes) sous un flux de phosphane (PH_3). Les QDs obtenus sont étudiés par spectroscopie photo-acoustique, car aucun gap n'est observé en spectroscopie UV-visible du fait de la diffusion de la lumière par la zéolithe. L'énergie de bande interdite est estimée par ce biais à 2,2 eV pour les QDs étudiés. En 1991, Douglas *et al.* rapportent la première synthèse impliquant la tris-(triméthylsilyl)phosphine ($\text{P}(\text{TMS})_3$), ⁷⁴ les précurseurs sont convertis en un complexe composé à la fois d'indium et de phosphore. La synthèse a lieu dans le méthanol, solvant protique permettant (selon un mécanisme proposé par les auteurs) l'activation du précurseur et la formation d'InP. Ces synthèses permettent la formation d'InP amorphe, cristallisant lorsque la température augmente mais des traces d'eau provoquent une oxydation des QDs et donc une apparition d'oxyde d'indium (In_2O_3).

Depuis ces premières expériences, beaucoup de méthodes de synthèses ont été développées. Un historique de ces synthèses, classées en fonction de la nature du précurseur de phosphore est présenté ci-après.

Synthèse à partir de la tris-(triméthylsilyl)phosphine

En 1989, R. Wells rapporte la synthèse de GaAs et InAs, et propose un mécanisme de réaction appelé aujourd'hui la déhalosilylation de Wells (de l'anglais : « Wells' dehalosilylation »). ⁷⁵ Cette méthode a été utilisée la même année pour la production de nanocristaux d'InP par Healy *et al.* ⁷⁶ cette voie de synthèse s'appuie sur la réaction d' InCl_3 avec la $\text{P}(\text{TMS})_3$ en voie solide. Les nanocristaux d'InP sont formés après décomposition thermique d'oligomères $[\text{Cl}_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)]_x$ à haute température (650 °C) après élimination d'espèces SiMe_3Cl (confirmé par chromatographie en phase gazeuse). En 1995, le groupe de Wells propose de modifier la nature du sel d'indium, en utilisant InCl_3 , InBr_3 et InI_3 pour former InP et obtient ainsi des nanocristaux de différentes tailles (2,5 à 3,7 nm, respectivement), toujours par voie solide. ⁷⁷

Synthèse en milieu coordinant

Dans ce type de synthèse, le solvant organique remplit deux rôles, celui de solvant et de ligand de surface, permettant ainsi la stabilisation des QDs dans la suspension colloïdale.

Les premiers travaux de ce type datent de 1994, quand le groupe de Nozik, en s'appuyant sur les travaux pionniers de Murray *et al.*² et de Wells *et al.*,⁷⁵ propose la première synthèse colloïdale d'InP. La synthèse met en jeu de l'oxalate d'indium et la P(TMS)₃ dans de l'acétonitrile.⁷⁸ Ces deux réactifs sont mélangés à température ambiante puis chauffés (270 °C) dans un mélange TOP / TOPO pendant 3 à 7 jours. Les nanocristaux sont de structure cristalline de type zinc-blende (**Figure 17a**) et présentent un diamètre de l'ordre de 2,5 nm (**Figure 17b**). Les études de spectroscopie optique montrent une transition excitonique autour de 520 nm (**Figure 17c**) et une émission depuis les états de surface (fluorescence).

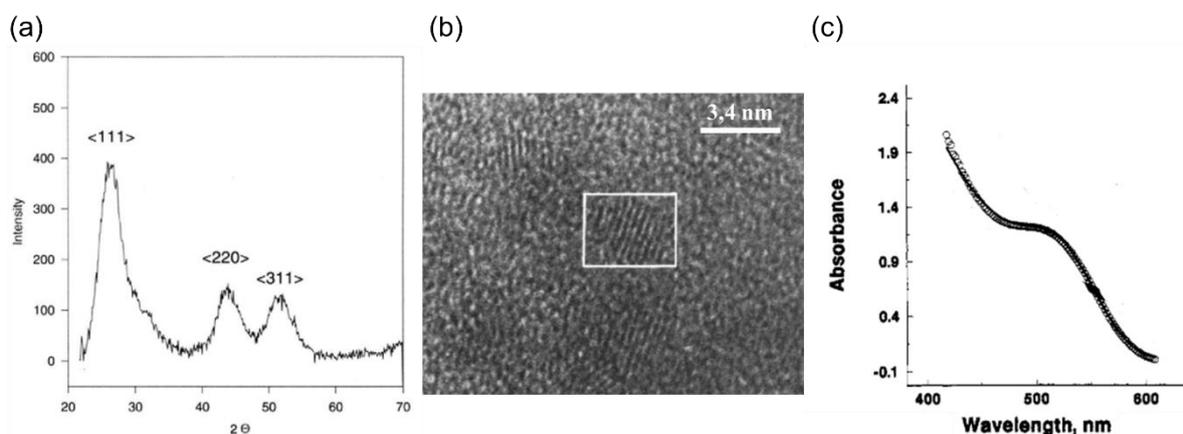


Figure 17 : a) Diffractogramme de rayons X, b) image MET haute résolution et c) spectre UV-Visible d'un lot de QDs synthétisés par Nozik *et al.*

Les mêmes auteurs ont ensuite publié des études complémentaires permettant l'obtention de QDs InP de différentes tailles (2,6 – 4,6 nm) en faisant varier le rapport massique TOP / TOPO (1 ou 10) et la température de synthèse (270 – 300 °C). La durée de la synthèse est de 3 jours.^{79,80} Les auteurs démontrent l'obtention d'échantillons avec une distribution de taille étroite lors de l'utilisation d'un excès d'indium, en mettant en avant la meilleure coordination du TOPO avec les sites riches en indium qui favorise une croissance plus homogène.⁸⁰ Cette observation est confirmée en spectroscopie UV-Visible où un pic excitonique plus étroit est obtenu. Les spectres de fluorescence présentent, dans le cas de QDs riches en indium, une bande d'émission fine correspondant à la recombinaison excitonique et une large bande vers 800 nm correspondant à l'émission des pièges de surfaces. En 1996, le groupe de Nozik propose un mécanisme de traitement de la surface par une solution d'acide fluorhydrique (HF) permettant indirectement (ablation puis passivation par les ligands disponibles en solution) de passiver la surface des QDs.⁸¹ Les QDs ainsi obtenus ont un PLQY externe en solution de 30 % à 300 K et présentent un déclin de photoluminescence multi-exponentiel ($\tau = 5$ à 50 ns, en fonction de la taille des QDs). En 2001, en étudiant des films minces de QDs obtenus par évaporation lente d'une suspension de QDs,⁸² Nozik *et al.* relie la distance séparant deux QDs observée en microscopie à la longueur des

ligands présents sur le nanocristal.⁸³ Ils étudient également la variation des propriétés optiques lors du passage de la suspension de QDs au film mince et expliquent les différences de comportement par des couplages dipôle-dipôle provoquant un décalage des longueurs d'onde vers le rouge lorsque la distance QD-QD diminue.

Dès 1996, en parallèle des travaux d'A. Nozik d'autres groupes de recherche se sont intéressés aux QDs InP. Le groupe d'Alivisatos propose l'utilisation de chlorure d'indium (InCl_3) et de la $\text{P}(\text{TMS})_3$ mis en solution dans l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), l'ensemble est porté à haute température ($265\text{ }^\circ\text{C}$) pendant près de 10 jours.⁸⁴ Après une étape de précipitation sélective (Méthanol / toluène), ils obtiennent des QDs présentant des diamètres de 2 à 5 nm avec une faible distribution de taille. Ces QDs ont été étudiés grâce à la mise en place de différentes techniques de caractérisation (**Figure 18**), comme la microscopie électronique, l'XPS (de l'anglais « X-ray photoelectron spectroscopy »), la résonance magnétique nucléaire (^1H RMN), la DRX auxquelles s'ajoutent diverses techniques de spectroscopies optiques et vibrationnelle (fluorescence, UV-Visible et RAMAN).

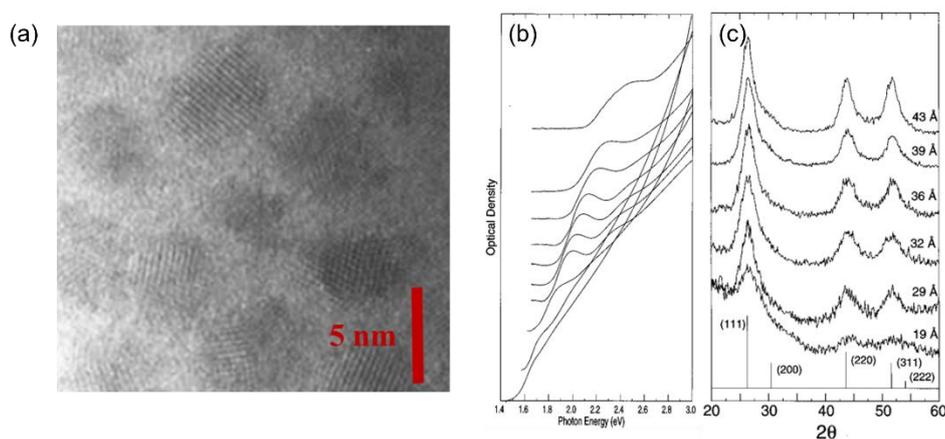


Figure 18 : a) Cliché de microscopie électronique en transmission en haute résolution des QDs InP, b) spectres UV-Visible d'une série de QDs InP, c) diffractogrammes de rayons X de QDs InP de différentes tailles.

Ces auteurs ont mis en évidence, grâce à l'étude des orbitales 2p du phosphore en XPS, une oxydation des QDs après une exposition à l'air. Les auteurs avancent que la couche d'oxyde formée permet de passiver les défauts de surface et ainsi de permettre la luminescence des QDs. La chimie de surface est, depuis cette année-là, d'une importance cruciale pour la compréhension et l'amélioration de la synthèse des QDs InP.

Afin d'obtenir une distribution de taille étroite, une synthèse alternative de nanocristaux d'InP est proposée en 2002 par le groupe de D. Talapin.⁸⁵ Leur synthèse consiste à faire réagir InCl_3 et $\text{P}(\text{TMS})_3$ dans un mélange de trioctylphosphine (TOP – solvant) et de dodécylamine (ligand) à haute température ($150\text{ }^\circ\text{C}$ – 4 heures ; $240\text{ }^\circ\text{C}$ – 2 jours). Cette synthèse permet la formation de nanocristaux de structure zinc-blende de diamètres compris entre 1,5 et 4 nm. Les QDs présentent une faible intensité de fluorescence ainsi qu'un faible PLQY (< 1 %) une fois encore à cause de la présence de pièges de surface. En 2005, le même groupe reprend les travaux du groupe de Nozik sur le traitement des QDs

avec de l'acide fluorhydrique. Ils obtiennent des QDs InP avec des diamètres de 1,8 à 6,8 nm en utilisant comme précurseurs InCl_3 et $\text{P}(\text{TMS})_3$ dans un mélange TOP:TOPO à 280 °C (**Figure 19**).⁸⁶ Un traitement avec HF photo-assisté (lampe Xenon) a permis d'obtenir des QDs InP fluorescents avec des PLQY en solution compris entre 2 et 40 % (**Figures 19c à e**).

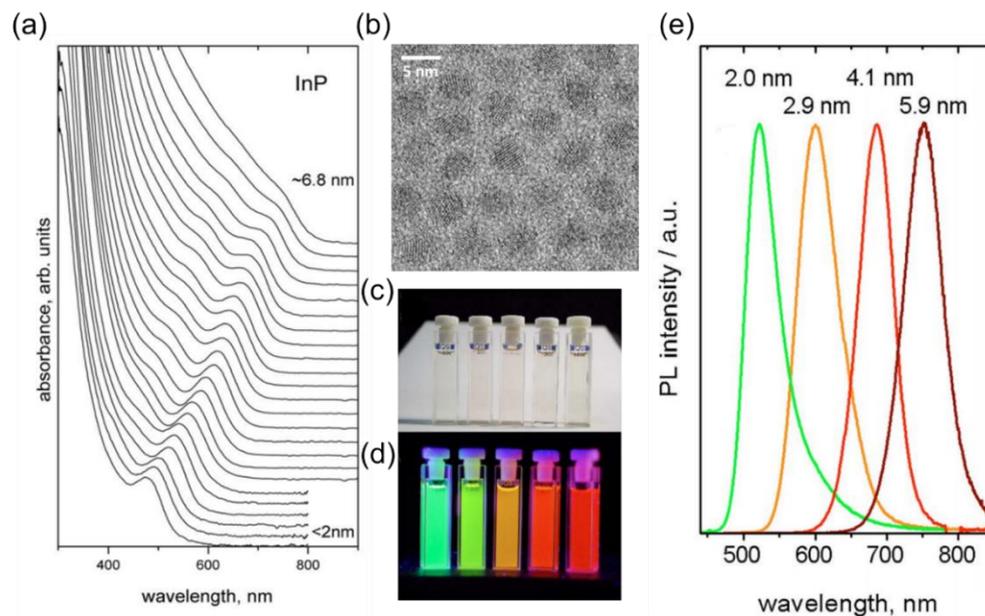


Figure 19 : a) Spectres UV-Visible et b) cliché MET haute résolution de QDs InP. c) et d) photographies de suspension de de QDs après attaque avec HF à la lumière du jour et sous UV $\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$. e) Spectres d'émission de QDs InP après traitement avec HF.

Un mécanisme permettant d'expliquer l'effet de l'attaque avec HF photo-assistée est décrit sur la **figure 20**.

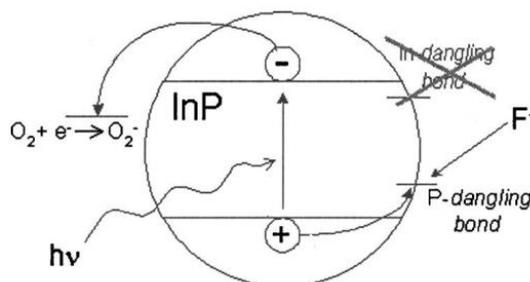


Figure 20 : Mécanisme de passivation par HF proposé par Adam et al.

Après la création de l'exciton (absorption d'un photon), la liaison pendante du phosphore capture le trou et est attaquée par les ions F^- présents en solution formant ainsi des espèces intermédiaires instables. La réaction de passivation est complète une fois les espèces PF_3 éliminées, laissant des sites riches en indium eux-mêmes passivés par des ligands (TOPO). Il y a alors une diminution du diamètre des QDs qui se traduit par le déplacement du pic excitonique vers les petites longueurs d'onde.

Au cours de cette première partie nous avons pu voir que les groupes de Nozik et d'Alivisatos sont à l'origine des synthèses « modernes » des QDs à base de phosphore d'indium en milieu coordinant

et en utilisant la $P(TMS)_3$. Les QDs obtenus sont de dimension contrôlée avec une distribution de taille variable et présentent une bonne cristallinité.

Cependant la **durée de synthèse est longue** (plus de 24 heures) et nécessite d'avoir recours à une méthode de **précipitation sélective** pour obtenir un échantillon avec une distribution de taille étroite. Par conséquent, de nombreuses équipes de scientifiques focalisent leurs recherches sur d'autres voies de synthèse.

Synthèse en milieu non-coordinant

Le solvant coordinant ne remplit plus le rôle de ligand de surface, afin de stabiliser la suspension des QDs, il est nécessaire d'ajouter des molécules remplissant ce rôle. Ces solvants n'interagissent pas avec les nanocristaux.

La première synthèse colloïdale de QDs InP dans un solvant non coordinant, l'octadécène (ODE), a été reportée en 2002 par Peng *et al.*⁸⁷ et met en jeu de l'acétate d'indium, de la $P(TMS)_3$ ainsi qu'un acide carboxylique à longue chaîne carbonée en guise de ligand de surface. La synthèse est réalisée à 300 °C pendant quelques heures. Les auteurs étudient l'influence de la nature du ligand sur les propriétés d'absorption des nanocristaux, montrant que la longueur de la chaîne carbonée s'accompagne d'une variation de la largeur du pic d'absorption (**Figure 21a**). Ils ont mis en évidence que seuls des carboxylates à longueur de chaîne carbonée spécifique comme le ligand myristate (C_{13}) et le palmitate (C_{16}) permettent la synthèse de QDs de structure cubique et de distribution de taille étroite (**Figures 21a et b**). Ces longueurs de chaîne contrairement aux chaînes plus courtes (lauréate – C_{12}) et plus longues (stéarate – C_{18}) autorisent une bonne séparation des étapes de nucléation et de croissance. De plus, ils ont mis en évidence que la quantité de ligands introduite a une forte influence sur la qualité, en termes de taille et de distribution de tailles, des QDs et que le ratio In/ligand de 1/3 permettait l'obtention de QDs InP avec une distribution de taille étroite.

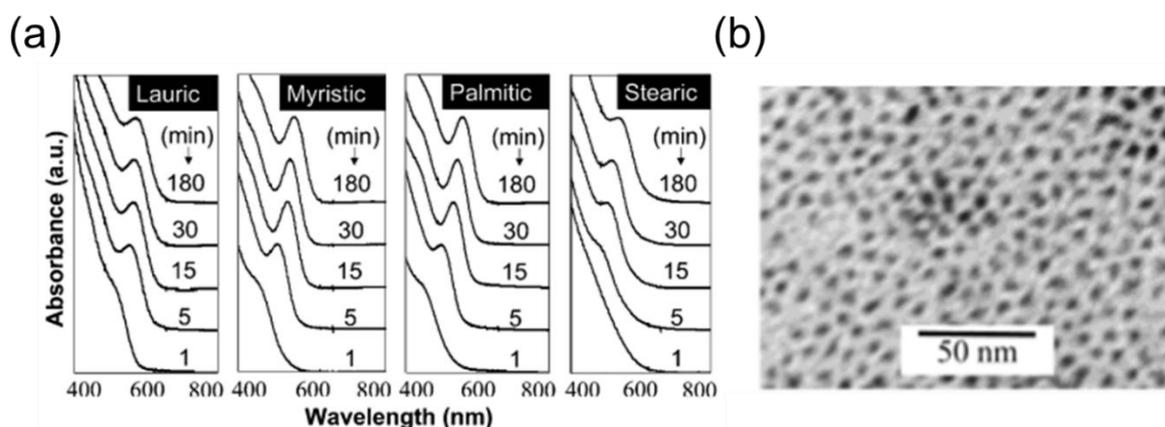


Figure 21 : a) Spectres UV-Visible d'une série de QDs InP montrant l'influence de la longueur de chaîne carbonée des acide carboxyliques. b) Cliché de MET.

Prasad *et al.*,⁸⁸ en 2005, proposent une variation de la synthèse de Peng, ils partent de carboxylates d'indium longues chaînes (myristate, stéarate et lauréate), évitant ainsi l'ajout d'acide carboxyliques. Ils obtiennent des QDs de qualités semblables à ceux obtenus par Peng, atteignant des

PLQY autour de 20 % après une attaque avec HF, obtenant ainsi des PLQY comparables à ceux obtenus par la méthode de Nozik en solvant coordonnant. Dans cette étude, la sensibilité des QDs à l'oxydation a été démontrée par analyse XPS.

En 2007, le groupe de X. Peng synthétise des QDs InP à 190 °C en 1 heure. La transition excitonique de ces QDs atteint 700 nm.⁶⁴ Cette synthèse permet le contrôle de la taille des nanocristaux et les auteurs émettent l'hypothèse que l'amine joue un rôle d'activateur dans le mécanisme lié à leur formation.

L'ODE n'est pas le seul solvant non coordonnant rapporté dans la littérature. Le groupe de T. Nann,⁸⁹ en 2006, propose l'utilisation d'ester (le myristate de méthyle) comme solvant non coordonnant. Ils utilisent ensuite du tri-(méthyl)indium (InMe_3) et de la $\text{P}(\text{TMS})_3$ afin d'obtenir des QDs InP de petites tailles (2,5 nm) et de distribution de taille étroite.

La synthèse proposée par Peng en 2002 a subi quelques « évolutions » au cours des années 2000. En effet, Strouse *et al.*⁹⁰ présentent la synthèse d'InP assistée par micro-onde dans un liquide ionique permettant la formation de QDs de distribution de taille étroite et de PLQY de 15 %. Cette synthèse assistée par micro-onde a été remise au goût du jour en 2017 par le groupe d'E. McLaurin.⁹¹ Ils utilisent du palmitate d'indium et de la $\text{P}(\text{TMS})_3$ mélangé avec un liquide ionique fluoré jouant à la fois le rôle de solvant et d'agent de traitement de surface. Ils obtiennent des PLQY internes allant de 20 à 30 %.

Enfin en 2011, l'équipe de M. G. Bawendi rend compte de l'utilisation de réacteur micro-fluidique pour la synthèse de QDs InP de bonne qualité (distribution de taille étroite, pic d'émission et transition excitonique étroits). Leur synthèse s'appuie sur les travaux de Peng et de Prasad ainsi que sur leur expérience en matière de micro-fluidique.^{92,93} Ils synthétisent des QDs InP à partir de myristate d'indium et de $\text{P}(\text{TMS})_3$ dans l'octane à haute température et haute pression (320 °C – 65 bar). Le microréacteur utilisé est séparé en trois parties distinctes (**Figure 22**).

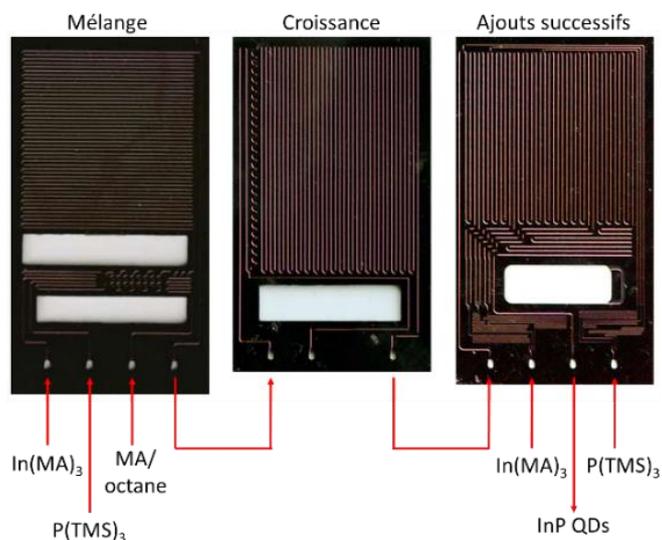


Figure 22 : Réacteur micro-fluidique 3 zones utilisé par l'équipe de M. Bawendi.⁹³

- La première partie, où est réalisé le mélange, est maintenue à température constante pour investiguer l'effet de la température de mélange sur les propriétés des QDs.
- La seconde est la partie de croissance, avec un gradient de température permettant de conduire à la formation de QDs cristallins, de faible distribution de taille, rapidement.
- La dernière partie est consacrée à des ajouts supplémentaires d'indium et de phosphore afin de faire croître des QDs plus gros.

Les auteurs affirment que le mode de synthèse des QDs InP n'est pas le même que dans le cas de QDs II-VI (p. ex. CdSe) et que les paramètres comme la température d'injection des précurseurs et la concentration des réactifs ont moins d'influence que la quantité d'acide carboxylique libre en solution, permettant ainsi de préciser le mécanisme réactionnel menant à la formation de QDs InP (**Figure 23**).

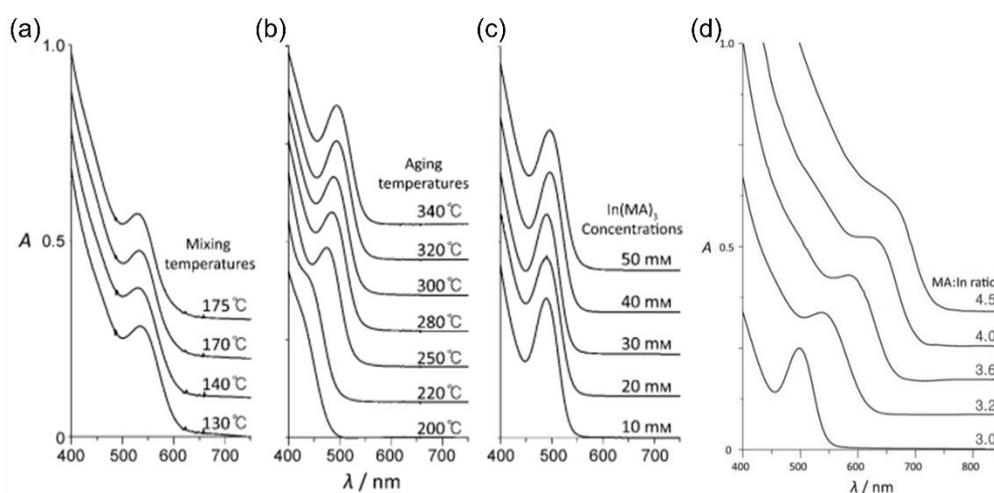


Figure 23 : Spectres d'absorption en fonction a) de la température de mélange, b) de la température de croissance et c) de la concentration en $\text{In}(\text{MA})_3$. d) Influence de la quantité d'acide carboxylique libre sur la longueur d'onde de la première transition excitonique des QDs InP. ⁹³

Malgré les recherches sur des précurseurs alternatifs pour la production d'InP, les propriétés optiques et morphologiques des QDs obtenus avec la $\text{P}(\text{TMS})_3$ restent supérieures à celles obtenues avec d'autres précurseurs, ce dernier demeure encore le privilégié aujourd'hui. Cependant, la toxicité, les difficultés de synthèse, de manipulation et le coût de la $\text{P}(\text{TMS})_3$ poussent les scientifiques à s'intéresser à d'autres précurseurs.

Synthèse à partir de phosphines de type tris-(dialkylamino)phosphine

En 2004, la première synthèse mettant en jeu des aminophosphines a été rapportée par Matsumoto *et al.*, ⁹⁴ en se basant sur les travaux de C. B. Murray. ² Ils utilisent du chlorure d'indium et de la tris-(diméthylamino)phosphine ($\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ou $\text{P}(\text{DMA})_3$) dans un mélange TOP:TOPO porté à 345 °C puis à 300 °C pendant 1 heure pour produire des QDs InP de structure zinc blende. La distribution de taille est large et le diamètre moyen de 6,4 nm. Li *et al.* ⁹⁵ proposent une variante à cette synthèse, qui consiste à faire réagir InCl_3 avec $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ dans un mélange toluène/dodécylamine permettant une synthèse à 180 °C pendant une durée de 24 heures. Une précipitation sélective et un traitement avec HF sont réalisés en fin de synthèse (**Figure 24**).

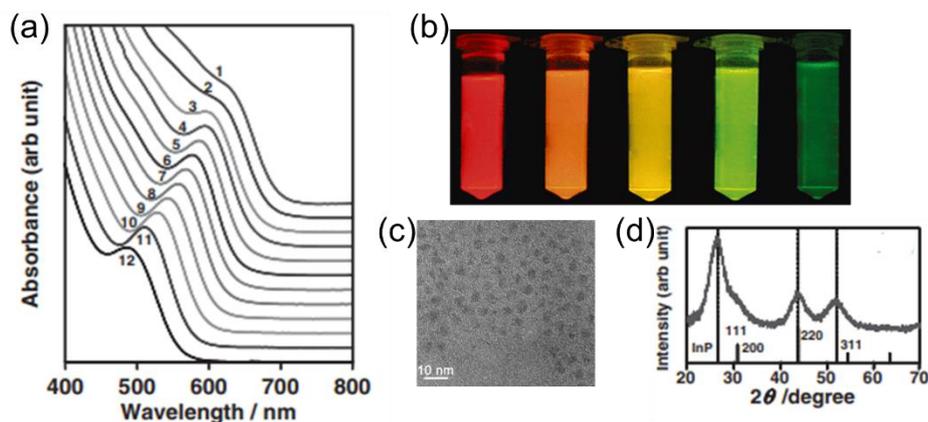


Figure 24 : a) Spectres d'absorption, b) photographie de QDs après attaque avec HF sous UV. c) Cliché MET et d) diffractogramme de rayon X de QDs synthétisés à partir de $P(NMe_2)_3$.

Song *et al.*, en 2013,⁹⁶ synthétisent des QDs InP à partir de chlorure d'indium et d'aminophosphine en présence d'un sel de zinc dans de l'oléylamine (OLAm), un solvant coordinant.

En 2015, Tessier *et al.*,⁹⁷ proposent une synthèse d'InP à partir de tris-(diéthylamino)phosphine ($P(DEA)_3$), d'halogénure d'indium et de zinc. Ils contrôlent la taille des QDs obtenus en modulant la quantité et la nature des sels d'indium et de zinc utilisés ($InCl_3$, $InBr_3$ ou InI_3 et $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ ou ZnI_2). Lorsque les halogénures s'adsorbent à la surface de l'InP (mis en évidence par fluorescence des rayons X), l'ion iodure, plus volumineux que le chlorure ou le bromure, peut rendre les sites d'adsorption moins accessibles et réduire ainsi les vitesses de réaction en surface conduisant à la formation de nanocristaux de plus petites tailles.

En 2016, Jeong *et al.*⁹⁸ publient une étude sur la synthèse de QDs InP sans ajout de sel de zinc. Le contrôle de la forme des nanocristaux est étudié à partir des espèces présentes en surface des QDs et des réactions chimiques susceptibles de se produire. Ils obtiennent des QDs tétraédriques (**Figure 25**).

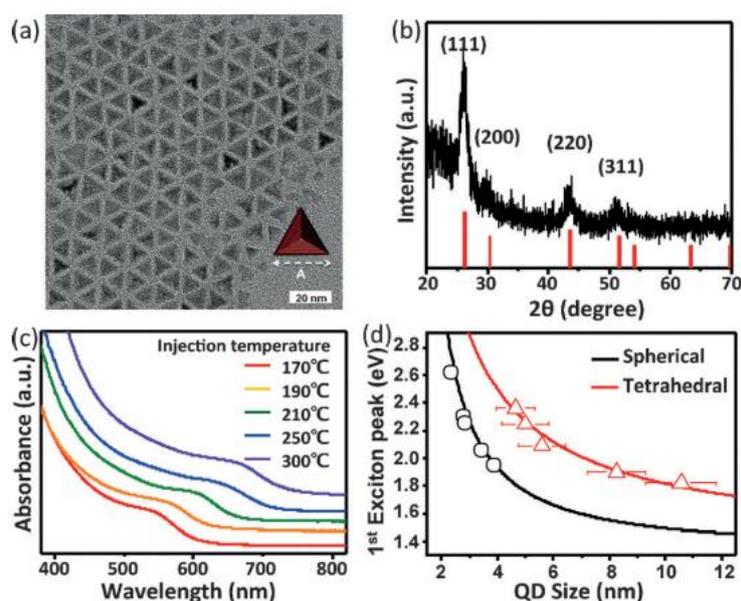


Figure 25: a) Cliché de MET et b) diffractogramme de rayons X, c) dépendance à la température du spectre d'absorption de QDs InP tétraédriques et d) évolution de l'énergie de transition excitonique en fonction de la taille et de la forme des nanocristaux.

Après une étude DFT, les auteurs suggèrent que les faces (111) du cristal, riches en indium, sont passivées à la fois par des ligands et par des ions halogénures utilisés dans le sel d'indium.

Plus récemment, l'équipe de T. Nann⁹⁹ décrit une méthode de synthèse alternative consistant à mélanger deux solutions, une première composée d'oléylamine, de P(DEA)₃ et de sel de zinc et une seconde constituée d'ODE, d'acide myristique et de sel d'indium. Cette méthode de synthèse est comparée à celle de Tessier *et al.* et conduit à des QDs plus petits et sphériques (**Figure 26b**) alors qu'ils sont tétraédriques par la méthode de Tessier (**Figure 26a**).

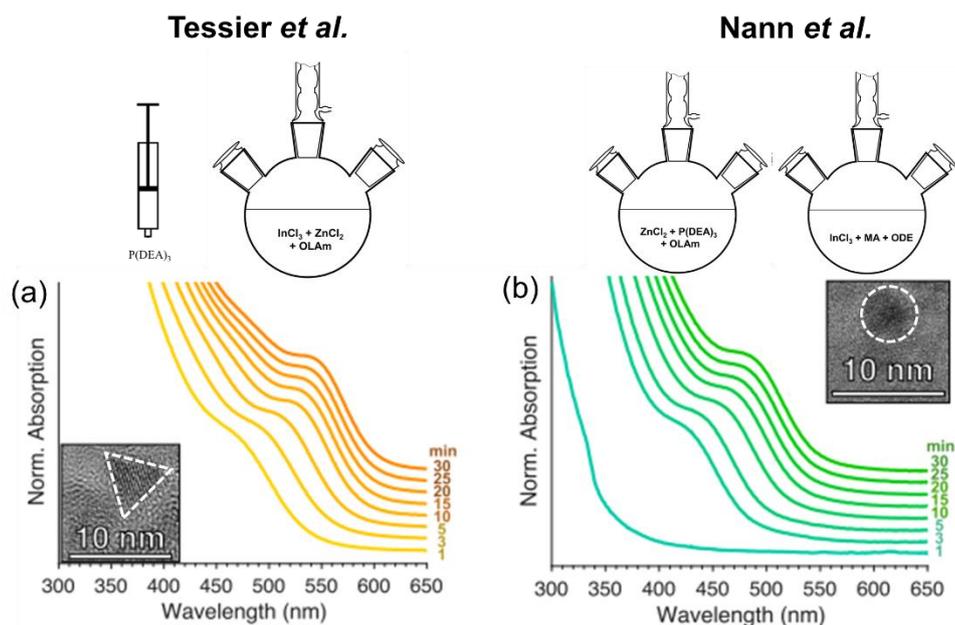


Figure 26 : Évolution temporelle des spectres d'absorbance synthétisés selon la méthode a) de Tessier *et al.*⁹⁷ et b) de Nann *et al.*⁹⁹

Autres précurseurs de phosphore

Quelques précurseurs de phosphores alternatifs sont reportés dans le **tableau 6**. Les précurseurs d'indium ainsi que le solvant de synthèse sont précisés. La plage de longueur d'onde de la transition excitonique ainsi que la distribution de taille des QDs obtenus sont également mentionnées.

Au cours de cette partie sur l'état de l'art des QDs InP, les mécanismes réactionnels n'ont pas été présentés, la partie suivante leur est consacrée.

Tableau 6 : Résumé de quelques précurseurs alternatifs utilisés afin de synthétiser des QDs InP.

Précurseurs de phosphore	Réactifs / solvant	Plage de longueur d'onde couverte (nm)	Distribution de taille	Années	Réfs.
Ca ₃ P ₂ (PH ₃)	In(OAc) ₃ + HCl / ODE	650 – 700	Étroite	2008	100
Zn ₃ P ₂ (PH ₃)	InCl ₃ + H ₂ SO ₄ / DDA	500	Large	2010	101
PCl ₃	In(OAc) ₃ + LiEt ₃ BH / ODE	500 – 600	Large	2008	102
P(TMS) ₃ + P(Si ^t buMe ₂)	In(MA) ₃ / ODE	450 – 600	Large	2014	103
Phosphore blanc (P ₄)	InCl ₃ + KBH ₄ / éthylènediamine	-	-	1999	104
	InCl ₃ + naphthaléniure de sodium	-	Large	2010	105
	InX ₃ + ZnX ₂ / OLAm	***	Étroite	2017	106
Précurseurs “single-source”	In ₃₇ P ₂₀ (ligand) ₅₁ †††	-	Étroite	2015	33
Phosphaéthynolate de sodium	NaOCP + InCl ₃	***	Étroite	2021	107

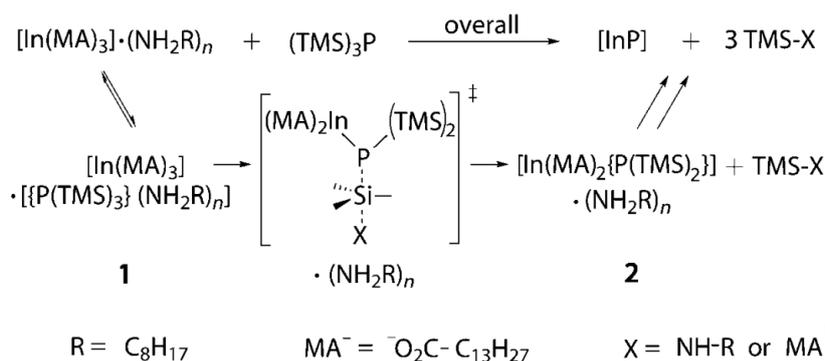
I.2.3. Mécanisme de formation et chimie de surface des nanocristaux d’InP

Mécanisme impliquant P(TMS)₃

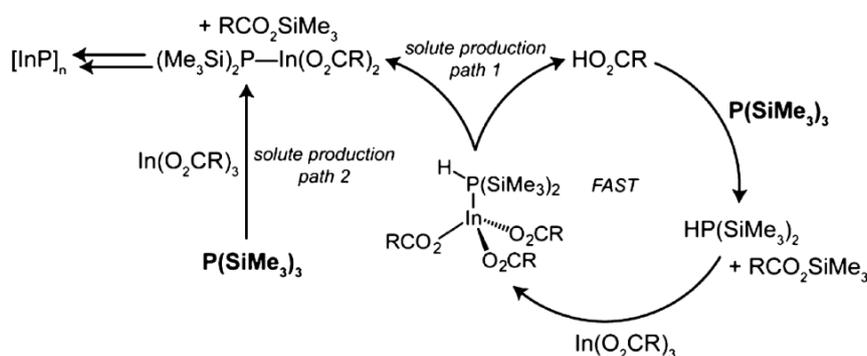
Les mécanismes de formation des nanocristaux d’InP a longtemps été et est encore sujet à controverse. Il a fallu attendre 2010, pour voir une proposition de mécanisme réactionnel menant à la formation de QDs InP en soulignant le rôle des amines dans cette synthèse. Allen *et al.*¹⁰⁸ suggèrent que l’augmentation de la concentration en amine a pour conséquence de stopper la croissance des QDs en bloquant la sphère de solvation de l’indium et proposent le mécanisme proposé à la **figure 27**.

*** Donnée non disponible pour InP.

††† Les clusters ont été isolés pour la première fois en 2015 par Cossairt *et al.*,^{184,185} ils sont caractérisé par spectroscopie UV-Visible par un pic étroit à 386 nm.


 Figure 27 : Mécanisme de formation de QDs InP proposés par Allen et al. ¹⁰⁸

En 2013, Gary *et al.* ¹⁰⁹ décrivent plus en détails ce mécanisme réactionnel. Ils prouvent que durant la synthèse, la protonolyse de $\text{P}(\text{TMS})_3$ a lieu avant la formation de QDs InP. Sans amine, les espèces PH_3 , $\text{H}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$ et $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ sont présentes simultanément dans le milieu et mènent à la formation de QDs InP avec une large distribution de taille (**Figure 28**). Cette observation a été confirmée, plus tard, par le groupe de B. Dubertret. ¹¹⁰


 Figure 28 : Mécanisme montrant la compétition entre la protonation de $\text{P}(\text{TMS})_3$ et la formation de QDs menant à une distribution de taille large.

En présence d'amine, il y a formation de carboxylates d'alkylammonium ce qui permet de réduire la distribution de taille des QDs, non pas en bloquant la sphère de solvation de l'indium, mais en ralentissant la protonolyse de $\text{P}(\text{TMS})_3$.

En 2015, l'équipe de B. Cossairt décrit la synthèse de clusters $\text{In}_{37}\text{P}_{20}(\text{ligand})_{51}$ comme matériau précurseur pour obtenir des QDs InP. Ces clusters sont des intermédiaires réactionnels stables non prédits par la théorie de nucléation classique. Ils permettent de synthétiser des QDs InP par une croissance hétérogène sans ajout d'amine. Ils mettent ainsi en évidence un phénomène de croissance non classique (c.-à-d. faisant intervenir des intermédiaires réactionnels – **Figure 29**), par opposition au mécanisme de nucléation classique décrit en **page 12** de ce mémoire.

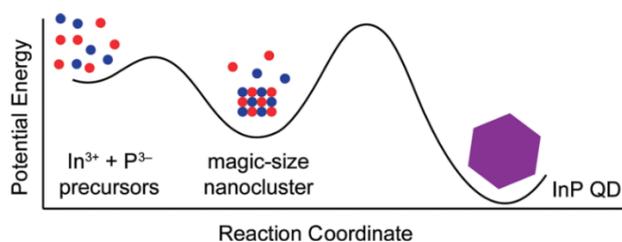


Figure 29 : Représentation schématique du mécanisme de nucléation en deux étapes pour la croissance d'InP QD via des clusters intermédiaires $\text{In}_{37}\text{P}_{20}(\text{Ligand})_{51}$.⁷⁰

Mécanisme impliquant les aminophosphines

En 2016, Tessier *et al.* sont les premiers à proposer une étude approfondie de la synthèse d'InP à partir d'aminophosphines.¹¹¹ Ils constatent que seule l'utilisation d'amines primaires conduit à la formation de QDs InP. De plus, ils mettent en évidence la production d'espèces volatiles comme Et_2NH . A partir de ces observations, ils proposent une étape de transamination de type $\text{P}(\text{NEt}_2)_3 + 3 \text{RNH}_2 \rightleftharpoons \text{P}(\text{NHR})_3 + 3 \text{Et}_2\text{NH}$. Ils constatent par la suite que le rendement de synthèse est maximal lorsque 4 équivalents de phosphines sont utilisés. Ils émettent l'hypothèse que l'aminophosphine joue à la fois le rôle de réactif et de réducteur permettant l'obtention du phosphore au degré d'oxydation (-III) nécessaire à la formation d'InP. Une dismutation $4 \text{P(III)} \rightarrow \text{P(-III)} + 3 \text{P(V)}$ est évoquée et la réaction globale proposée est : $\text{InX}_3 + 4 \text{P(NHR)}_3 \rightarrow \text{InP} + 3 \text{P(NHR)}_4\text{X}$.

La nature de l'espèce $\text{P(NHR)}_4\text{X}$ est déterminée par RMN ^{31}P et spectrométrie de masse. La synthèse d'InP est décrite selon un mécanisme à trois étapes (Figure 30).

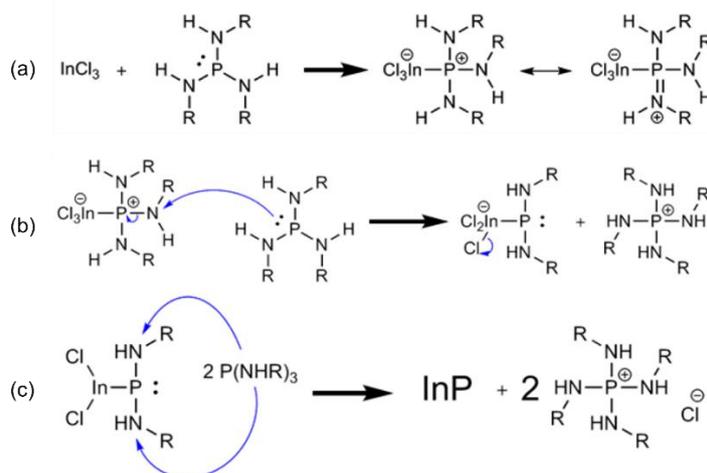


Figure 30 : Résumé du mécanisme impliquant des aminophosphines proposé par Tessier *et al.* Mettant en jeu a) une étape de complexation de la phosphine sur l'indium, b) une substitution nucléophile et c) la formation d'une unité InP.

La même année, Buffard *et al.* s'intéressent à un mécanisme réactionnel reposant sur des calculs DFT présentant des similitudes et des différences avec celui décrit sur la figure 30.¹¹² Selon eux, la transamination a bien lieu, ils mettent en évidence la présence de plusieurs produits de transamination à 50 °C, ceux-ci disparaissent lorsque la température augmente à 100 °C. Ils observent en plus de P(NHR)_3 un autre produit résultant de la tautomérisation de cette entité (Figure 31 – molécule 3).

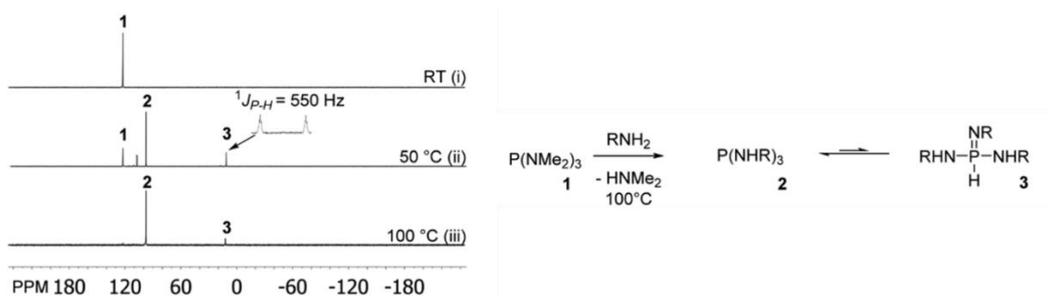


Figure 31 : Étude RMN ^{31}P en solution de la transamination de $\text{P}(\text{DEA})_3$ ($\text{OLAm}/\text{P}(\text{DEA})_3 = 35$). ¹¹²

Ils étudient l'influence du ratio amine/aminophosphine sur la transamination et montrent qu'un rapport de 6 conduit à des espèces contenant des groupements amino pontants (**Figure 32 – molécules 4 et 4'**).

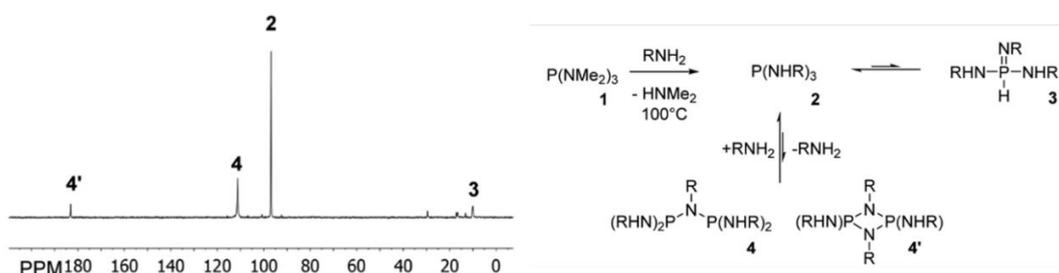


Figure 32 : Étude RMN ^{31}P en solution de la transamination de $\text{P}(\text{DEA})_3$ ($\text{OLAm}/\text{P}(\text{DEA})_3 = 6$). ¹¹²

Le précurseur d'indium n'est pas InCl_3 mais l'espèce solvatée $\text{InCl}_3(\text{NHR})_2$ sur lequel divers modes de coordination de la phosphine sont envisagés (**Figure 33 – encadré rouge molécules A₁, A₂ et A₃**). Cette étape est endergonique, elle nécessite de l'énergie pour avoir lieu, ce qui est possible du fait de la température de synthèse (180 – 220 °C).

Ils proposent le mécanisme de la **figure 33** comme étant celui qui mène à la formation de la première liaison In-P.

Le mécanisme présenté ci-dessus prend en compte une réaction acide/base entre le proton labile des fonctions NH ou PH sur les différents composés et l'amine présente en solution (**Figure 33 – encadré vert molécules B₁, B₂ et B₃**). La dernière étape (**Figure 33 – encadré bleu**) consiste en une réaction d'oxydo-réduction générant l'espèce **C** et un équivalent de l'espèce **D**. Le composé **D** est une base forte et arrache un proton au solvant pour former le composé $\text{P}(\text{NHR})_4\text{Cl}$ (**Figure 33 – molécule 5**) observé en spectrométrie de masse.

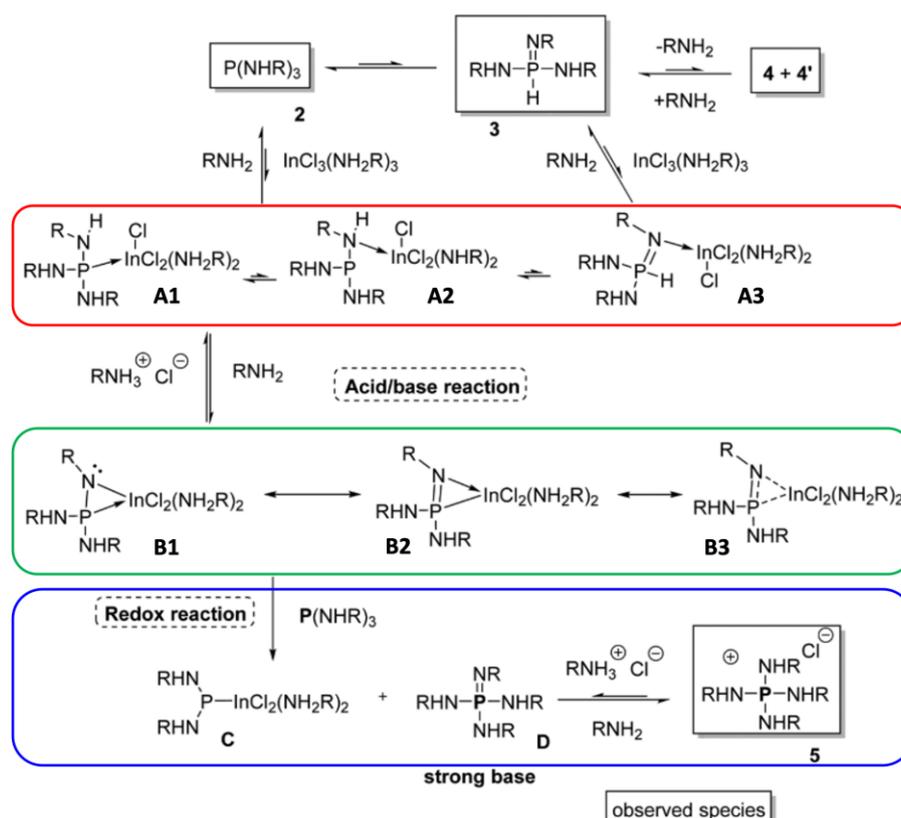
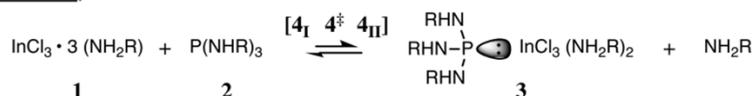


Figure 33 : Mécanisme à trois étapes de formation de la première liaison In-P proposé par Buffard *et al.*¹¹²

Enfin, en 2018, l'équipe de T. Nann proposent une étude DFT en tenant compte ou non de la présence de zinc au cours de la synthèse.⁹⁹ En l'absence de sel de zinc, ils obtiennent la même espèce solvatée que Buffard *et al.*, le mer-[InCl₃.(NHR)₃]. Dans un premier temps il y a coordination de l'aminophosphine sur l'indium puis à l'approche d'une seconde molécule d'aminophosphine la réaction redox a lieu (**Figure 34**). Suite à cette étape, les auteurs indiquent que le recouvrement orbitalaire, lors de l'approche d'une deuxième phosphine, permet un transfert électronique et par conséquent la réaction redox nécessaire à la formation d'InP a lieu.

(a) Ligand Exchange



(b) Disproportionation

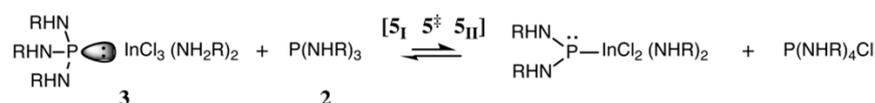


Figure 34 : Réactions globales a) de coordination de la phosphine sur l'indium et b) de la formation de la première liaison In-P.⁹⁹

Lors de l'utilisation d'un sel de zinc pendant la synthèse d'InP, une étape supplémentaire d'activation de l'aminophosphine par le zinc (**Figure 35**) est proposée, cette étape a lieu avant la coordination de la phosphine sur l'indium. Ensuite, la phosphine activée se lie à l'indium et

l'approche d'une seconde phosphine permet la réaction redox et la formation de $P(NHR)_4Cl$, comme pour le mécanisme sans utilisation de sel de zinc (**Figure 34**).

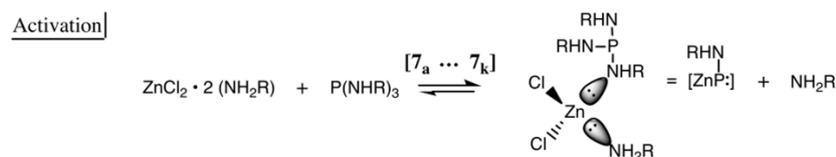


Figure 35 : Schéma de l'étape de l'activation de l'espèce $P(NHR)_3$ par le sel de zinc.⁹⁹

Cette étude DFT met en évidence que le mécanisme de formation d'InP sans ajout de sel de zinc présente une cinétique lente et est thermodynamiquement défavorable. De plus, l'activation de la phosphine semble thermodynamiquement favorable.

Rôle du zinc dans la synthèse d'InP

L'utilisation de sels de zinc dans la synthèse de QDs InP a été largement étudiée et a, selon les conditions de synthèse, un rôle de ligand ou un rôle de précurseur pour des alliages In(Zn)P. Les avancées dans la compréhension du rôle du zinc dans les synthèses d'InP ont suivi l'évolution des précurseurs de phosphore utilisés. Les rôles donnés au zinc dans la littérature sont présentés dans le **tableau 7**.

Tableau 7 : Résumé du rôle donné au zinc lors des synthèses de QDs InP.

	Précurseurs utilisés/ Solvant	Rôle du zinc	Principales conclusions	Analyses réalisées	Réfs.
	Zn(un) ₂ , InCl ₃ , HDA / ODE	Substitution des atomes d'indium à la surface du QDs	le zinc se trouve principalement à la surface (ligand Z) des QDs et n'a pas tendance à former des alliages.	XPS, PLQY	113
P(TMS) ₃	In(OAc) ₃ , Zn(OAc) ₂ , PA / ODE	Formation d' alliage In(Zn)P	Décalage vers les grandes énergies lorsque Zn/In augmente, expliqué par le fait que le composé In(Zn)P possède un gap plus grand que le matériau InP massif	XPS, ICP-AES, MET, DRX	114
	In(OAc) ₃ , Zn(OAc) ₂ , PA / ODE	Rôle dépendant de la réactivité du précurseur utilisé	Un précurseur de zinc réactif conduit à l'incorporation de zinc dans les QDs pouvant mener à l'observation de domaines cristallins de Zn ₃ P ₂ . Les carboxylates de zinc avec des chaînes carbonées plus longues (moins réactifs) conduisent à des cristaux d'InP avec le zinc sur la surface.	STEM-HAADF, EDX, EXAFS	115
	InX ₃ , ZnX ₂ (X = Cl, Br, I) / OLAm	Influence la taille, la forme et la distribution de tailles des QDs	La présence de zinc améliore la taille et la distribution de tailles des QDs synthétisés. Dans le cas de ZnCl₂ : obtention de QDs de forme tétraédrique.	UV-Visible, MET	96-98
P(NR ₂) ₃	InCl ₃ , ZnCl ₂ / OLAm	Formation d' alliages In(Zn)P	Atomes de zinc incorporés à la structure donnant lieu à des niveaux d'énergie dans le gap qui sont responsables, selon les auteurs, de la largeur de bande observée dans les QDs à base d'InP	Raman, EXAFS, spectroscopie 2D	116
	InX ₃ , ZnX ₂ , AM / ODE, OLAm	Activateur de la synthèse d'InP	Sans zinc : cinétique lente et défavorable, ceci est visible sur les spectres UV-Visible qui sont élargis. Avec zinc : formation d'aminophosphine activée. Thermodynamiquement favorable. Le zinc stabilise les réactions d'échange de ligand et de dismutation, ce qui favorise la formation de la liaison In-P.	UV-Visible, DFT	99

Chimie de surface des NCx d'InP

Comme il a été montré précédemment, la caractérisation de la surface des QDs InP est d'une importance capitale pour la compréhension et l'amélioration des performances optiques de ces QDs. La première étude de la surface des QDs a été publiée en 1999 par Tomaselli *et al.*¹¹⁷ et portait sur des QDs InP synthétisés et passivés par des ligands TOPO. Les analyses réalisées par spectroscopie RMN MAS ³¹P (de l'anglais : « magic angle spinning » – c.-à-d. en phase solide) ont révélé que les QDs de phosphore d'indium seuls présentent une résonance à -178 ppm (par rapport à H₃PO₄ pur à 85 %), cette résonance est, du fait de couplage avec ¹¹⁵In (S = 9/2), décalée et élargie par rapport à InP massif (**Figure 36**).

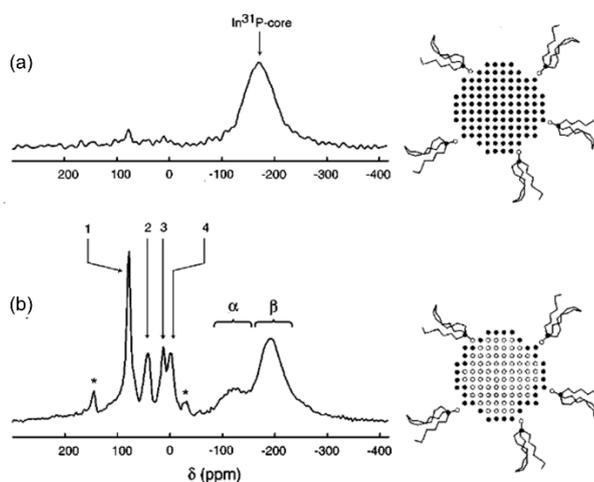


Figure 36 : Spectres RMN MAS a) ³¹P et b) ¹H-³¹P CP (polarisation croisée) de QDs InP passivés par le ligand TOPO ($\tau_{CP} = 300 \mu s$).

Par polarisation croisée (CP) proton-phosphore, 4 résonances dans la zone de déplacement chimique du TOPO (zones 1 à 4) et 2 dans la zone d'InP (zones α et β) sont identifiées. Les 4 premières rendent compte des divers modes de coordination du TOPO sur InP (chélatant, pontant...) et les deux résonances d'InP sont attribuées à deux environnements structuraux de surface différents.

L'équipe de Z. Hens publie, quelques années plus tard, une étude sur la compréhension de la surface de QDs InP stabilisés par des ligands TOPO.¹¹⁸ Sur les spectres RMN ¹H 1D (en solution dans le toluène d₈), il est possible de voir différents types de résonance. Certaines sont larges et d'autres sont étroites, les premières sont dues aux ligands liés aux QDs et les autres aux ligands libres (**Figure 37**). De plus, par spectroscopie RMN DOSY le coefficient de diffusion et par conséquent le diamètre hydrodynamique des QDs ont pu être déterminés par la formule de Stokes-Einstein (**Équation 9**).

$$d_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (\text{Équation 9})$$

Où k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), D le coefficient de diffusion et η la viscosité dynamique. La densité de ligands a été calculée par spectroscopie RMN ¹H 1D, à partir d'un échantillon de taille et de concentration connues. Ils obtiennent $7 \pm 2 \text{ TOPO/nm}^2$.

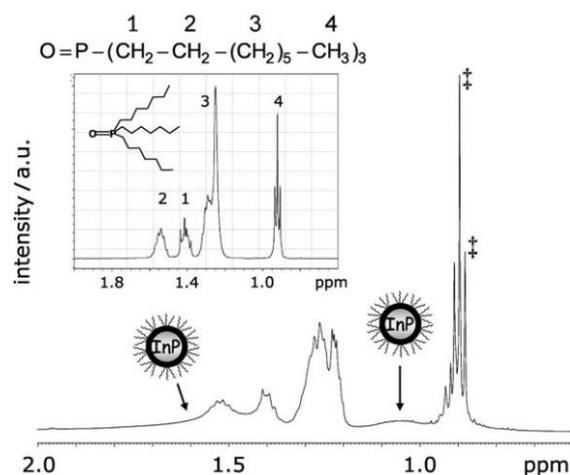


Figure 37 : Spectre RMN ^1H 1D de QDs InP-TOPO dans le toluène ds.

En 2010, Cros-Gagneux *et al.* proposent quant à eux, une étude RMN complète des QDs InP synthétisés en milieu non-coordinant à partir d'acétate d'indium, d'acide palmitique et de $\text{P}(\text{TMS})_3$ dans l'ODE. Des analyses de RMN en solution (^1H , ^{13}C et ^{31}P), RMN MAS et de spectroscopie infrarouge ont été combinées pour comprendre ce qu'il se passe à la surface des QDs. Tout d'abord par RMN MAS ^{31}P l'existence d'espèces oxydées (autour de 0 ppm) et non-oxydées (à environ -200 ppm) a pu être mise en évidence. En utilisant la RMN MAS ^1H - ^{31}P CP, l'analyse des signaux correspondant aux espèces oxydées dont l'intensité augmente a permis de conclure que ce sont des espèces de surface (**Figure 38**).

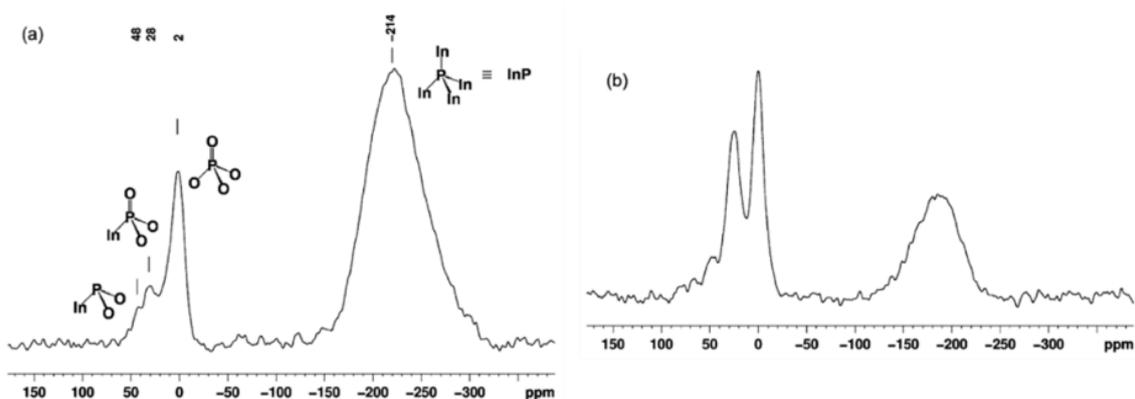


Figure 38 : Spectres a) RMN MAS ^{31}P et b) ^1H - ^{31}P CP MAS de QDs InP-TOPO.

Un ensemble de technique de RMN en solution (^1H 1D, DOSY et NOESY †††) a permis aux auteurs de comprendre les arrangements de ligands à la surface des QDs :

- NOESY : le signe du signal dépend de la taille des molécules. Plus le signal est négatif plus la molécule d'intérêt est liée au cristal. Les auteurs ont pu conclure : que l'ODE n'est pas lié au cristal. En revanche dans le cas du palmitate un signal négatif est observé ce qui confirme le fait que le ligand palmitate est lié au QDs (**Figure 39b**).
- DOSY : les molécules libres présenteront une diffusion plus rapide que les molécules liées aux QDs (**Figure 39a**).

††† NOESY : Nuclear Overhauser effect spectroscopy et DOSY : diffusion ordered spectroscopy.

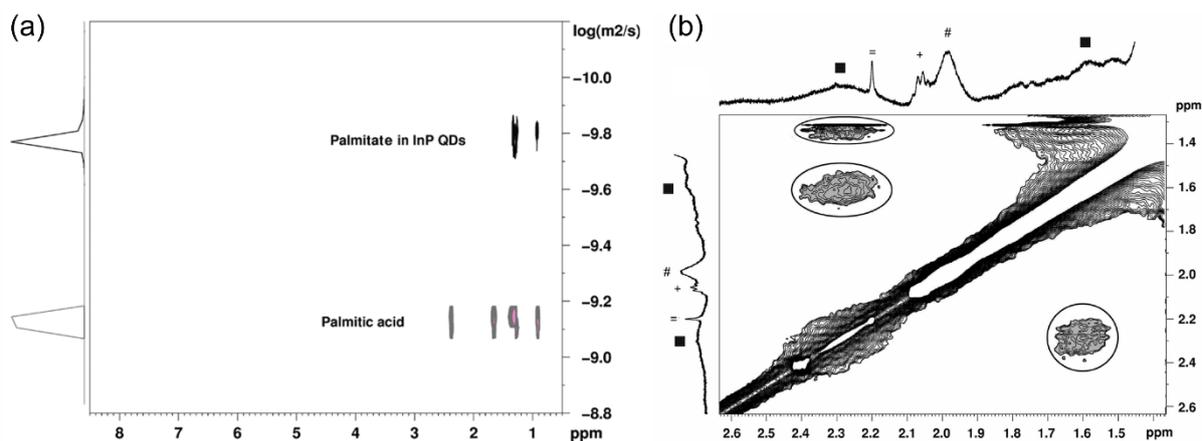


Figure 39 : Spectres a) DOSY et b) NOESY (■, ligand palmitate ; *, acétone ; +, ODE ; #, isomère de l'ODE) sur des QDs InP.

- Spectroscopie infrarouge : identification du mode de coordination bidenté et pontant chélatant du ligand palmitate. Les auteurs, Cros-Gagneux *et al.*, avancent qu'après une heure de réaction à 300 °C le palmitate est converti en hentriacontan-1-one. De l'eau est alors générée *in situ*. Celle-ci est responsable de l'oxydation des QDs.

Virieux *et al.*¹¹⁹ proposent une caractérisation de la surface en couplant les analyses RMN et XPS. Une structure composée d'un cœur InP et d'une coquille InPO_x/ZnS-palmitate est proposée. Ils confirment aussi les résultats proposés par Cros-Gagneux et suggèrent que la couche amorphe oxydée permet de faciliter la formation de la coquille ZnS.

En 2013, Hens *et al.*¹²⁰ présentent dans un article de revue comment l'analyse RMN en phase liquide peut être utilisée pour comprendre la surface des QDs. En effet, des analyses en RMN liquide (DOSY, ¹H 1D et NOESY) peuvent permettre de comprendre la liaison du ligand à la surface des QDs, les dynamiques d'échange de ligand ainsi que les interactions avec le solvant. Cet ensemble de techniques est très souvent utilisé dans la littérature afin de caractériser finement la surface de QDs et d'étudier les dynamiques de ligands (voir **Tableau 8**).

En 2018, Tessier *et al.*¹²¹ étudient l'oxydation de l'interface de QDs InP en architecture cœur/coquille. Ils proposent la synthèse de QDs InP à partir d'aminophosphines et montrent par RMN MAS ³¹P que les cœurs InP ne sont pas oxydés (< 2 %) (**Figure 40a**). Ils synthétisent par la suite des QDs InP/ZnSe et InP/ZnS non oxydés à partir de chlorure de zinc et de TOP-S ou TOP-Se, l'absence d'oxydation est confirmée en RMN ³¹P solide (**Figures 40b et c**).

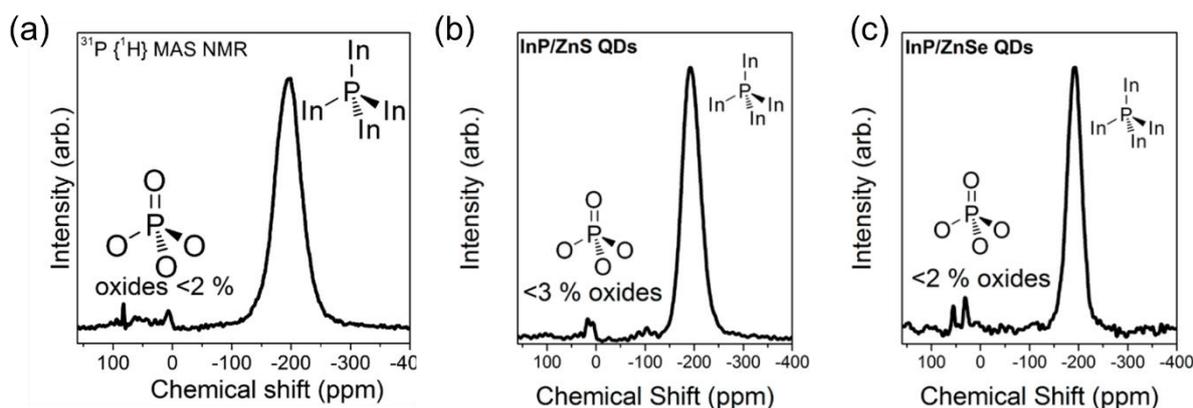


Figure 40 : Spectres ^{31}P RMN MAS de QDs a) InP, b) InP/ZnS et c) InP/ZnSe.

Par la suite ils obtiennent des QDs InP/ZnS et InP/ZnSe oxydés en remplaçant le chlorure de zinc par un carboxylate de zinc. La proportion de phosphore oxydé dans l'échantillon étudié est alors de 60 % (Figure 41a).

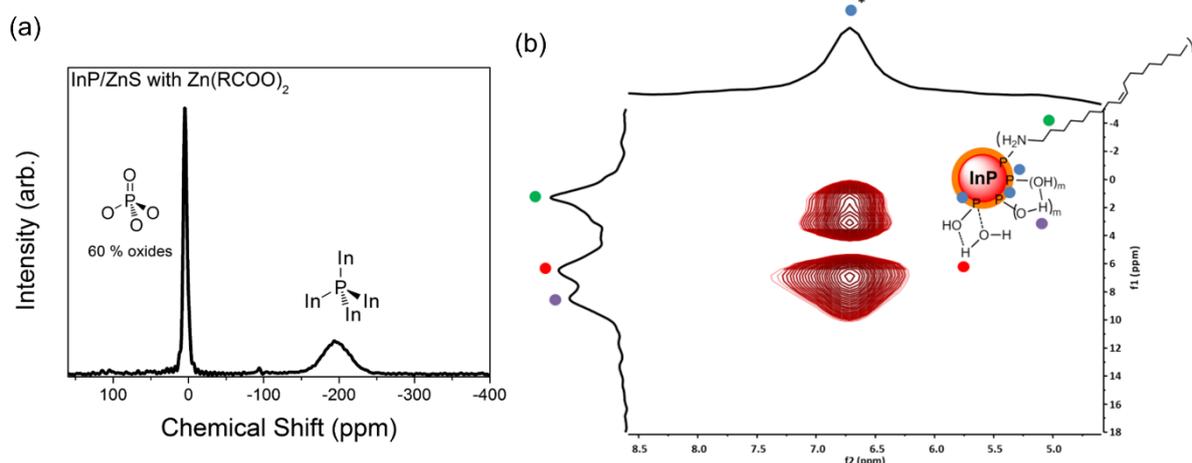


Figure 41 : Spectre a) ^{31}P RMN MAS et b) ^1H - ^{31}P HETCOR de QDs InP/ZnS synthétisés à partir de carboxylate de zinc.

Les auteurs montrent l'influence de l'oxydation sur les propriétés optiques. Bien que les QDs non-oxydés présentent des FWHM plus faibles que les QDs oxydés, ils ont des PLQY plus faibles (4 % et 12 % respectivement pour InP/ZnS et InP/ZnSe). Ils avancent le fait que la couche d'oxyde permet d'obtenir un gradient de désaccord de maille conduisant à une meilleure protection de la surface et donc de meilleures propriétés optiques. Ils mettent en évidence par spectroscopie ^1H - ^{31}P HETCOR solide la présence d'espèce de type $\text{O}=\text{P}-(\text{OM})_x(\text{OH})_{3-x}$ où $\text{M} = \text{In}/\text{Zn}$ et $x = 1$ à 3 (Figure 41b).

Le **tableau 8** résume les différentes techniques permettant de caractériser la surface des QDs.

Tableau 8 : Résumé des techniques RMN solide et en solution applicables afin de caractériser les QDs.

Techniques RMN		Informations accessibles	Réfs.
Solution	^1H 1D	Identification des espèces liées par la présence de pics élargis. Étude des dynamiques de ligands.	122
	^{31}P 1D	Identification des espèces liées dans le cas de l'utilisation de ligands phosphorés	123
	2D NOESY	Identification des espèces liées aux QDs et libres	120
	^1H DOSY	En complément de la RMN 1D ^1H , identification des espèces liées et libres. Donne accès au coefficient de diffusion et au diamètre hydrodynamique.	124
Solide (MAS)	^1H 1D	Identification des ligands de surface des QDs.	121
	^{13}C 1D	Identification des ligands de surface des QDs.	121,125
	^{31}P 1D	Identification des espèces liées au NCx et état d'oxydation, dans le cas de QDs phosphorés.	119,121
	^1H - ^{31}P HETCOR §§§	Permet l'identification des molécules à proximités des espèces phosphorées.	121,126
	^1H FBCP ****	Utilisée pour étudier des molécules (ou fonctions chimiques) liées à la surface (distance max 0,5 nm) des QDs.	121,125
	^1H - ^{13}C	Identification des ligands de surface des QDs.	121
	^1H - ^{31}P	Identification des espèces phosphorées localisées à (ou proche de) la surface des QDs.	119

Le dernier exemple rend compte d'une étude faite sur des hétérostructures de type cœur/coquille avec la notion de désaccord de maille. Ces deux notions sont détaillées dans la prochaine partie.

§§§ Heteronuclear correlation

**** Forth and back cross-polarization spectroscopy

I.3. Formation d'hétérostructures

I.3.1. Formation d'hétérostructures cœur/coquille

La synthèse des premières architectures cœur/coquille à partir de précurseurs organométalliques a été proposée en 1996 par l'équipe de P. Guyot-Sionnest.¹²⁷ Une coquille de sulfure de zinc (ZnS) est formée sur un cœur de CdSe, cette structure conduit à une forte augmentation de PLQY, passant de 10 à 50 % à température ambiante. La coquille (ZnS dans cet exemple) permet à la fois une augmentation des performances optiques et une stabilisation des QDs vis-à-vis de l'environnement extérieur (oxydation, etc.). Ce sont les deux principales raisons qui ont poussé le développement de ce type d'hétérostructures.

Généralités sur les structures cœur/coquille

La synthèse de QDs cœur/coquille conduit à s'intéresser à plusieurs paramètres parmi lesquels :

- L'alignement de bandes de valence et de conduction (qui va conditionner la recombinaison de la paire e^-/h^+).
- Le désaccord de maille existant entre le cœur et la coquille (qui va impacter l'épaisseur de coquille déposée et les propriétés optiques).
- L'application visée.

Chaque système présente des bandes d'énergie qui lui sont propres, quelques matériaux sont résumés sur la **figure 42**.¹

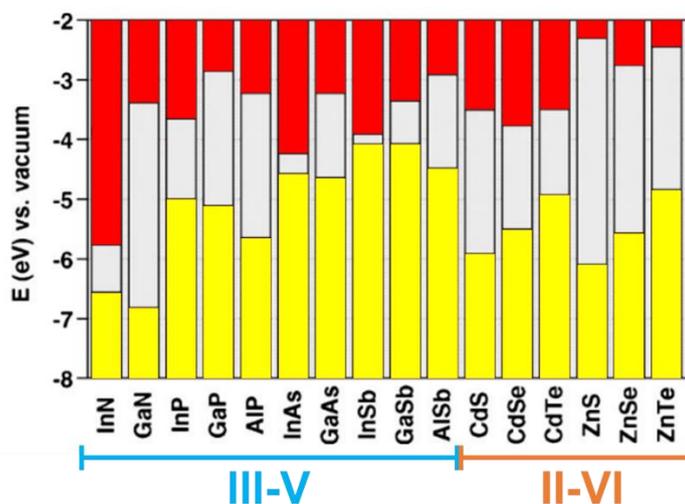


Figure 42 : Représentation des bandes interdites pour certains semi-conducteurs III-V et II-VI, avec la position des bandes de valence (jaune) et de conduction (rouge).

Il existe trois types d'alignements principaux, type I, type I inversé et type II, présentés sur la **figure 43**.

On parle d'alignement de **type I** lorsque les bords des bandes de conduction et de valence du matériau de coquille sont respectivement au-dessus et au-dessous des bords de bandes du matériau de cœur. Dans ce cas, les porteurs de charges (e^-/h^+) sont confinés dans le cœur. C'est le cas pour des

matériaux comme CdSe/ZnS et InP/ZnS. Dans ce cas, seule la variation de taille du cœur aura une influence sur la position des pics d'absorption et des bandes d'émission. Souvent, la formation d'un alignement de type I conduit à un décalage des longueurs d'onde dans le rouge (ou « redshift » en anglais) ceci est dû à une fuite de la fonction d'onde de l'électron ou du trou dans la coquille. ^{1,64}

Dans le cas de l'alignement **type I inverse** (p. ex. ZnSe/CdSe) les porteurs de charges sont partiellement ou totalement confinés dans la coquille. Cela permet de moduler la longueur d'émission de ce type de QDs en faisant varier l'épaisseur de la coquille. La stabilité de ces composés peut être améliorée en déposant une autre coquille.

On parle de **type II** lorsque la bande conduction et de valence du cœur sont plus hautes ou plus basse que les bords de bande du matériau de coquille. Pour ce type d'alignement, soit l'électron soit le trou est confiné dans le cœur, l'autre porteur de charge sera confiné dans la coquille. Cet alignement permet une séparation spatiale des porteurs de charge. On peut donc utiliser soit l'épaisseur de la coquille, soit le diamètre du cœur (ou les deux) pour moduler la longueur d'onde d'émission des QDs. Cet alignement est très utilisé pour une application dans le proche infrarouge.

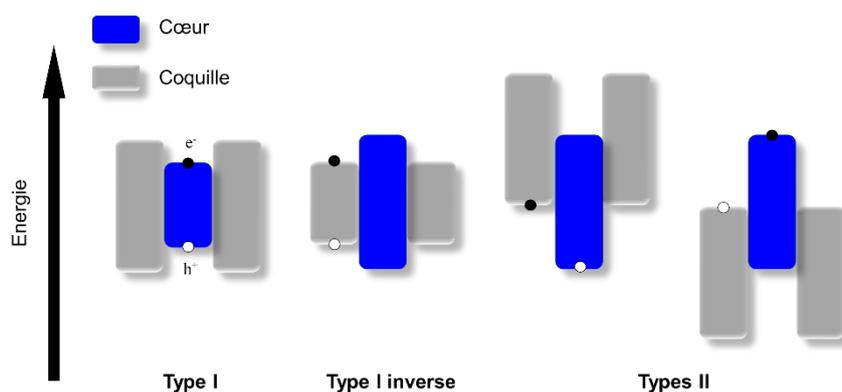


Figure 43 : Schéma représentation les principaux alignements de bande d'énergie pour des hétérostructures cœur/coquille les bandes interdites du cœur (bleu) et de la coquille (gris) sont représentées ainsi que les électrons (ronds noirs) et les trous (ronds blancs).

Un QDs cœur/coquille de type I sera préférée à un cœur seul, dans ce cas le cœur deviendra moins sensible à l'environnement. Les propriétés optiques seront alors exaltées.

Comme cela a été mentionné au début de ce paragraphe, l'alignement des bandes d'énergie n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. En effet, il faut aussi que les coquilles et le cœur cristallisent avec la même structure et qu'ils présentent le plus petit désaccord de maille (de l'anglais « lattice mismatch»). Pour des systèmes à structure cristalline cubique, le désaccord de maille est évalué en fonction des paramètres de maille $a_{\text{cœur}}$ et a_{coquille} à l'aide d'une formule proposée par Ayers en 2007 (**Équation 10**). ¹²⁸

$$f(\%) = \frac{a_{\text{coeur}} - a_{\text{coquille}}}{a_{\text{coeur}}} * 100 \quad (\text{Équation 10})$$

La coquille est déposée de manière épitaxiale à la surface du cœur, cela signifie que si les deux matériaux ont des paramètres de mailles différents, cela va générer des contraintes à l'interface entre le cœur et la coquille.

La contrainte provoquée à l'interface et dans la coquille peut être déterminée grâce l'estimation de $\Delta a/a$ à partir d'étude RAMAN (**page 54**). Cette variation de paramètre de maille sera à l'origine de contraintes compressives ou extensives provoquant des défauts conduisant à une perte de propriétés optiques des QDs.

A titre d'exemple, Ithurria *et al.* proposent un moyen de déterminer la pression à l'interface en utilisant la fluorescence de l'ion Mn^{2+} qui est sensible à ce paramètre. Ils étudient des QDs CdS/ZnS où le désaccord de maille est de 7 % générant une pression de 4 GPa (7,5 monocouches de ZnS déposées).¹²⁹

En outre, un désaccord de maille élevé ne permettra pas la formation d'une coquille épaisse et homogène. Une coquille fine ne permettra pas une passivation suffisante des défauts de surface.

Dans la suite du mémoire, toutes les structures cœur/coquille abordées présenteront un alignement de type I (sauf indication contraire).

Synthèse des hétérostructures

Tout d'abord afin de faire croître une coquille sur des QDs, il faut un précurseur qui soit réactif et sélectif, c'est-à-dire qui ne va pas provoquer de réactions parasites. De plus, si un changement d'échelle de synthèse est envisagé, il faut limiter l'emploi de précurseurs pyrophoriques et / ou toxiques.

Il existe deux principales techniques de croissance de coquille sur un QDs :

- La croissance goutte à goutte : tous les précurseurs de coquilles sont mélangés puis ajoutés au milieu réactionnel avec des températures et vitesses d'injection adaptées afin de ne pas provoquer de nucléation secondaire et de conserver la distribution de taille monomodale des QDs,¹²⁷
- la seconde méthode est une méthode « pseudo-SILAR », proposée en 2002 par l'équipe de Peng.¹³⁰ Elle consiste en un ajout successif de cations et d'anions permettant la formation de la coquille, théoriquement, monocouche après monocouche.

La synthèse de la coquille peut être effectuée avec un passage par une étape de purification des cœurs ou sans purification. Une autre possibilité est la synthèse de matériaux cœur/coquille par méthode « heat-up » en mettant en réaction les précurseurs de cœur et de coquille dès le début de la synthèse.¹³¹

Le sulfure de zinc, ZnS, est un semi-conducteur à grand gap (3,6 eV) et est un des meilleurs candidats pour la synthèse de QDs de type I. Cependant ce composé a un petit paramètre de maille, provoquant un fort désaccord de maille avec les matériaux de cœurs couramment étudiés : 12 % avec CdSe, 7 % avec CdS et 8 % avec InP. Il n'est alors pas possible de faire croître des coquilles épaisses sur le cœur. Des procédures ont été proposées afin de s'affranchir de cet inconvénient.

- Le paramètre de maille peut être adapté, en faisant croître une ou plusieurs coquille(s) intermédiaire(s) présentant un désaccord de maille plus faible. Formant ainsi des matériaux multi-coquilles. Les premiers exemples de cette technique sont par exemple CdSe/CdS/ZnS (désaccords de maille 4 % et 12 %) ¹³² ou CdSe/ZnSe/ZnS (désaccords de maille 6% et 5%). ¹³³
- La deuxième méthode consiste à adapter le paramètre de maille de la coquille à celui du cœur en déposant une coquille en alliage. Le paramètre de maille varie selon la composition de la coquille, comme CdSe/Zn_xCd_{1-x}S proposé par Wei *et al.* En 2018. ¹³⁴ Une architecture de type CdS/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS est envisageable avec un paramètre x variant de 0 à 1 permettant d'un côté d'avoir un paramètre de maille semblable à celui du cœur et de l'autre côté semblable à celui de la coquille externe, formant ainsi une coquille sans contrainte.

Comme tous les développements sur les QDs, les premières synthèses de matériaux cœur/coquille ont débuté avec les QDs à base de cadmium et ont par la suite été transposées à d'autres familles de QDs.

I.3.2. Hétérostructures à base d'InP

Évolution de la synthèse de matériaux cœur/coquille à base d'InP

Les QDs InP seuls ne présentent pas de signal de fluorescence à cause de la mauvaise passivation des liaisons pendantes de surface. Afin de pouvoir utiliser ce type de composés en tant qu'émetteur de lumière pour les applications mentionnées précédemment (**pages 18**), le dépôt d'une coquille sera une étape obligatoire. La littérature regorge de matériaux InP/coquille, avec des coquilles de toutes sortes.

Dans la suite de ce mémoire nous allons nous focaliser sur des coquilles à base de zinc.

Le sulfure de zinc (ZnS), en 2001, est le premier matériau utilisé pour la formation de QDs InP/ZnS. En effet l'équipe de H. Weller utilise le diéthylzinc et le précurseur de soufre le S(TMS)₂ à 260 °C dans la TOP, permettant l'obtention de QDs avec une coquille épaisse de 1 – 2 monocouches offrant un PLQY de 25 %. En 2008, Nann *et al.* ¹¹³ proposent l'utilisation d'un précurseur unique pour la coquille, fournissant à la fois le zinc et le soufre, le diéthylldithiocarbamate de zinc. Des PLQY de 60 % sont enregistrés et la distribution de taille étroite des cœurs InP est conservée (**Figure 44**).

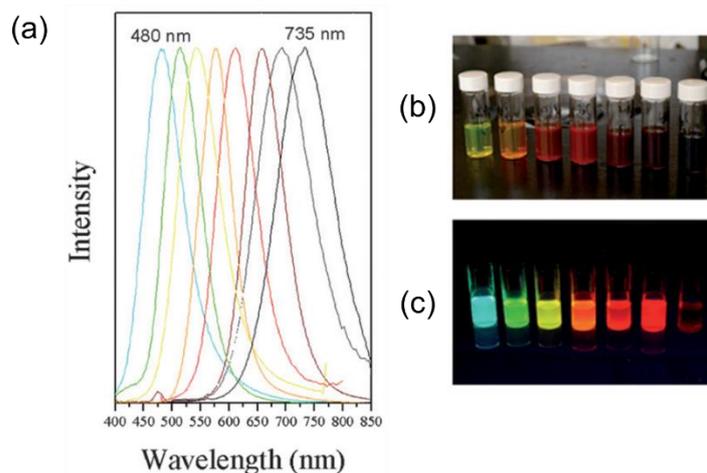


Figure 44 : a) Spectres d'émission d'échantillons InP/ZnS de différente taille. b) et c) et photographies à la lumière du jour et sous UV de ces QDs.

Comme vu précédemment, les QDs InP peuvent être synthétisés en changeant la pyrophorique et toxique $P(TMS)_3$ par un précurseur moins toxique, les aminophosphines. En 2013, Yang *et al.* mettent en œuvre une des premières dépositions de coquille sur des QDs InP synthétisés à partir de $P(NMe_2)_3$.⁹⁶ Ils obtiennent des rendements quantiques internes de l'ordre de 55% et une photo-stabilité accrue des QDs (Figure 45).

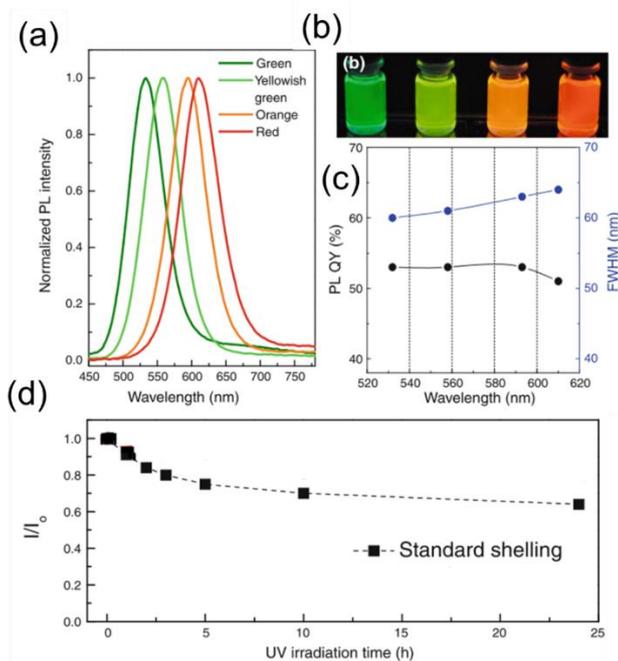


Figure 45 : a) Spectres d'émission, b) photographie sous UV de QDs InP/ZnS, c) évolution du rendement quantique et de la largeur à mi-hauteur des pics d'émission en fonction de la longueur d'émission des QDs. d) Évolution de l'intensité d'émission des QDs sous irradiation UV.

En 2015, Tessier *et al.*⁹⁷ proposent la synthèse de QDs InP/ZnS, ils utilisent la méthode « pseudo SILAR » avec du stéarate de zinc dispersé dans l'ODE et de la TOP-S, avec une augmentation de la température à chaque ajout, afin de faire croître la coquille de ZnS. Des PLQY internes de 60 % sont obtenus.

Le désaccord de maille entre InP et ZnS étant assez important, l'épaisseur et l'homogénéité de la coquille sont faibles. Aussi, un autre matériau semi-conducteur à grand gap (2,7 eV) est envisagé en 2010,¹³⁵ le séléniure de zinc, ZnSe.

Tessier *et al.*⁹⁷ ont travaillé sur la synthèse d'une coquille de ZnSe. Elle a été obtenue à partir des mêmes précurseurs que pour ZnS, la seule différence étant l'utilisation de TOP-Se en tant que précurseur de sélénium. Par cette méthode, des QDs InP/ZnSe avec un rendement quantique de 50 % ont été synthétisés. En 2017, le même groupe propose une simplification de la procédure de synthèse qui consiste à injecter d'abord une partie du précurseur soufré directement après la formation du cœur InP. Après 2 heures à 180 °C la totalité du précurseur de zinc (stéarate de zinc dans l'ODE) est ajoutée et la température est augmentée à 320 °C, le reste du précurseur du soufre est additionné durant la montée en température. Ils obtiennent alors un PLQY de 60 %.¹³⁶

La même année, Chandrasekaran *et al.*⁶⁸ publient une étude sur des QDs InP/ZnSe avec une coquille épaisse, croissance permise par le faible désaccord de maille entre InP et ZnSe. Le fait qu'une coquille épaisse (≈ 7 nm) permette d'éliminer l'effet de clignotement présent dans les QDs tout en augmentant leur photo-stabilité est démontrée. Les QDs ont un rendement quantique de photoluminescence de 65 % (**Figure 46**). En 2018, l'équipe de Rosenthal obtient quant à elle des QDs InP/ZnSe avec une coquille épaisse ($e = 5,5$ nm) et un PLQY moyen, de l'ordre de 40 %.¹³⁷

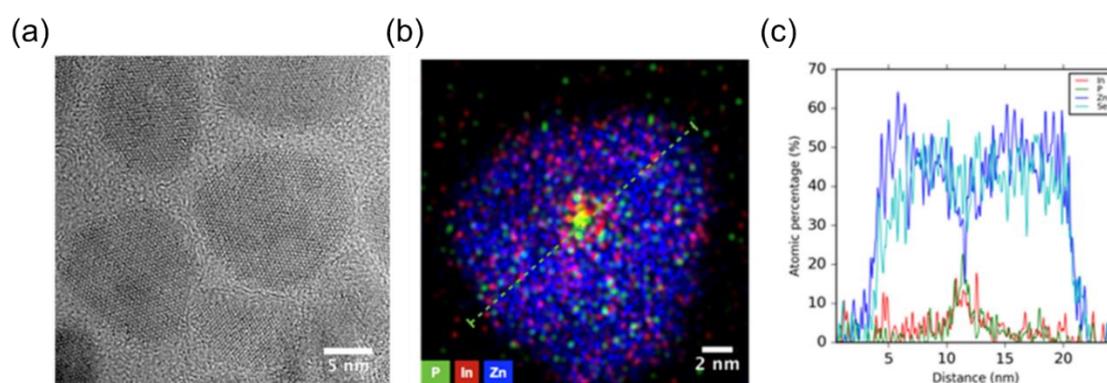


Figure 46 : a) Image de MET haute résolution, b) cartographie chimique et c) profil de composition en In, P, Zn et Se (selon la ligne pointillée verte figure b)) de QDs InP/ZnSe.

Des exemples de matériaux de type InP/multi-coquilles sont aussi très présents dans la littérature. Nous pouvons citer :

- Le système InP/ZnSe/ZnS – PLQY allant jusqu'à 95 % – échantillon très homogène en taille (FWHM = 36 nm).¹³⁸
- En 2019, des scientifiques associés à l'industriel SAMSUNG ont décrit la synthèse de QDs InP/ZnSe/ZnS présentant un PLQY interne de 100 %.⁵¹ Les auteurs montrent aussi que l'utilisation de ces QDs dans la confection de DELs permet d'obtenir une efficacité proche de la limite théorique (EQE = 21,4 %) avec des propriétés comparables à celles obtenus avec les DELs à base de cadmium.

Les coquilles en alliages sont aussi utilisées pour augmenter les propriétés optiques des QDs InP.

- En 2019, Hahm *et al.*¹³⁹ passent en revue des structures de type InP/ZnSe_{1-x}S_x/ZnS, ils étudient l'influence de l'épaisseur de la coquille externe de ZnS et de la composition de la coquille en alliage ZnSe_{1-x}S_x et obtiennent des QDs avec un PLQY d'environ 90 % (Figure 47).

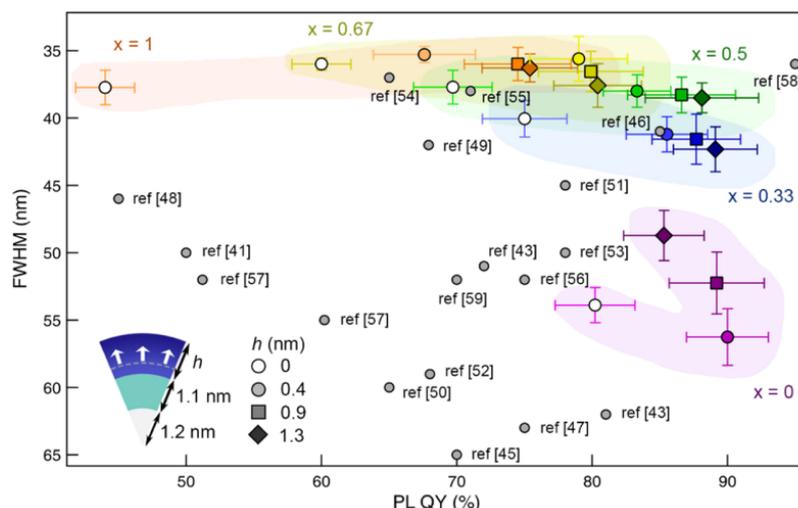


Figure 47 : PLQY et FWHM des QDs InP/ZnSe_{1-x}S_x/ZnS avec différentes épaisseurs de coquille externe de ZnS (cercle, triangle, carré et diamant) les diverses valeurs de x apparaissent en couleur.¹³⁹

Peu d'études portent sur la synthèse de matériaux de type cœur/coquille à partir de QDs InP synthétisés à partir d'aminophosphines.¹⁴⁰⁻¹⁴²

En 2020, Jo *et al.*¹⁴³ ont synthétisé des QDs cœur multi-coquille (InP/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS), la coquille est déposée sur un cœur d'InP synthétisé à partir d'aminophosphines (ici P(DMA)₃). Un PLQY variable (76 – 87 %) avec la teneur en sélénium de la coquille est enregistré avec la valeur maximale obtenue pour x = 0,18. La bande d'émission enregistrée possède une largeur à mi-hauteur très faible (entre 50 et 37 nm), marquant là aussi une avancée déterminante puisque conduisant à des résultats similaires à ceux obtenus avec le précurseur couramment utilisé, la P(TMS)₃.

Les articles présentés ci-dessus ne sont pas exhaustifs, le **tableau 9** regroupe d'autres études sur les coquilles de ZnSe, ZnS et ZnSe/ZnS ainsi que des études avec des coquilles composées de matériaux : oxydes, phosphures, etc. Grâce à une meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques des QDs, on remarque qu'à mesure que la recherche avance, les QDs deviennent de plus en plus performants (p. ex. augmentation du PLQY).

Tableau 9 : Exemples complémentaires de matériaux de coquille utilisés pour protéger un cœur InP.

Matériau de coquille	Type d'alignement	Précurseurs	PLQY (%)	Remarques	Année	Réfs.
ZnS	Type I	Zn(ClO ₄) ₂ , Acide glycolique	13 – 39	Hétérogénéité de la taille Méthode heat-up	2011	144
		Zn(stéarate) ₂ , ODE-S	40		2007	64
		Zn(stéarate) ₂ , TOP-S	80		2015	97
		DDT, Zn(stéarate) ₂	50 – 70		2008	131
ZnSe	Type I	ZnEt ₂ , TOP-Se			2010	135
		Zn(un) ₂ , TOP-Se *	6		2013	145
In ₂ O ₃	Type I	OLA, carboxylates	7		2007	146
ZnCdSe ₂		CdMe ₂ , ZnMe ₂ **, TBP-Se ***	10	Croissance de coquille non-homogène	2000	147
CdS	Quasi type II	Cd(acac) ₂ , DDT ****	23		2010	148
CdSe	Type II	Cd(acac) ₂ , TBP-Se	10		2010	149
GaP/ZnS	Type I	GaCl ₃ , ODE	85	Échange cationique de 15 % des indium de surface	2012	150
		GaCl ₃ , Zn(Oac) ₂ , DDT	90		2016	151
ZnSe _{1-x} S _x	Type I	Zn(stearate) ₂ , DDT, TOP-S&Se	65		2018	152
ZnSe/ZnS	Type I	TOP-Se, DDT, Zn(OA) ₂ *****	73		2018	153
		S/Se-ODE, Zn(MA) ₂ , Zn(stéarate) ₂	93		2019	154
ZnSe ² _{1-x} S _x /ZnS	Type I	InP/Zn, DDT, TOP-Se	70		2017	155
		InGaP, Zn(stearate) ₂ , TOP-Se/S	80 – 82		2020	156

* : Zn(un)₂ = undécylénate de zinc(II) ; ** : Me = méthyl ; *** : TBP = tributylphosphine ; **** : acac = acétylacétonate ; ***** : OA = acide oléique.

Étude des contraintes dans les structures cœur/coquille

En 2018 Rafipoor *et al.*¹⁵⁷ proposent l'étude d'une structure InP/(Zn,Cd)Se. Ils synthétisent des QDs avec des coquilles de compositions variables et caractérisent chaque échantillon par spectroscopie RAMAN. Ils remarquent que le signal RAMAN du cœur InP (320 – 370 cm⁻¹) comme celui de la coquille Zn_{1-x}Cd_xSe (200 – 260 cm⁻¹) varie en fonction de la composition de la coquille (**Figure 48**).

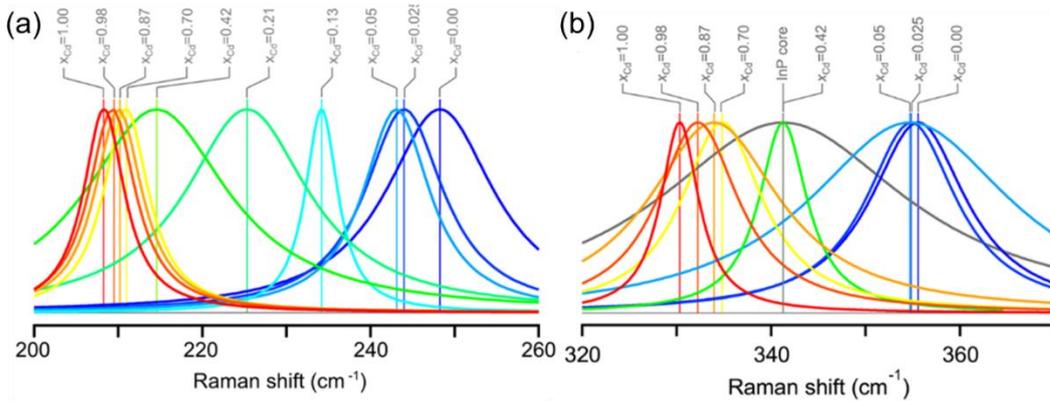


Figure 48 : Variation du mode optique longitudinal (LO) Raman relative a) à la coquille Zn_{1-x}Cd_xSe et b) au cœur InP.

La **figure 48a** met en évidence une évolution de fréquence Raman LO correspondant à la coquille allant de 210 cm⁻¹ à environ 250 cm⁻¹ avec la diminution du taux de cadmium de 1 à 0.

La variation de fréquence observée en spectroscopie Raman pour InP lors de la croissance de la coquille rend compte des contraintes créées dans la matrice InP. La croissance d'un matériau de coquille à paramètre de maille plus faible que celui du cœur aura pour conséquence une diminution de la longueur de la liaison In-P dans le cœur (**Figure 49**), ce qui signifie une augmentation de la fréquence Raman LO d'InP.

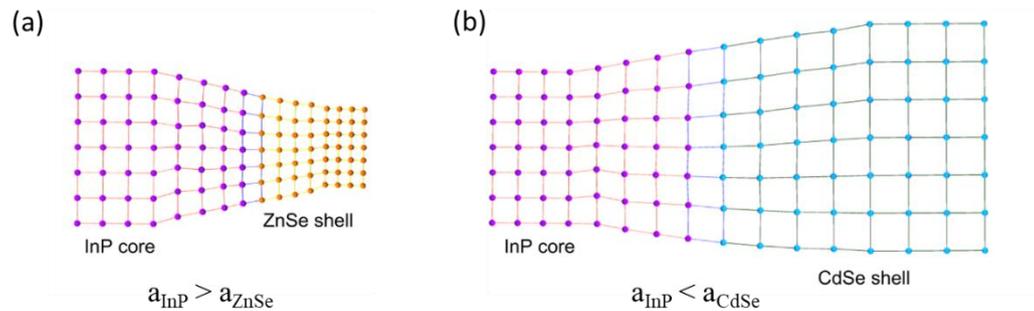


Figure 49 : Illustrations a) de la compression et b) de l'extension de la liaison InP à l'interface cœur/coquille lors du dépôt, respectivement d'un matériau de coquille avec un paramètre de maille inférieur et supérieur à celui d'InP.

Dans le cas de QDs sphériques, on peut obtenir la variation relative $\Delta a/a$ (où a est le paramètre de maille et Δa la différence de paramètre de maille) à partir de la variation de fréquence Raman (**Équation 11**).

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \left(1 + 3\frac{\Delta a}{a}\right)^{-\gamma} - 1 \quad (\text{Équation 11})$$

Où γ est le paramètre de Grüneisen qui décrit la contrainte hydrostatique ($\gamma = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V}$, où V est le volume d'un QD et $\gamma_{\text{InP}} = 1.24$). Cette étude permet de décrire une évolution de la nature des contraintes observées à l'interface cœur/coquille. Ces dernières sont de nature compressive dans le cas d'une coquille de CdSe (taux de cadmium = 1) et extensives pour une coquille de ZnSe (taux de cadmium = 0). Une composition, $\text{InP}/\text{Zn}_{0.58}\text{Cd}_{0.42}\text{Se}$, pour laquelle le désaccord de maille est nul est identifiée.

Intérêts fondamentaux des hétérostructures d'InP

Les propriétés électroniques des QDs sont dépendantes de l'architecture du cristal. Par exemple, le matériau constituant la coquille va influencer la structure fine des QDs.

Les premières études physiques sur la structure de l'exciton dans les matériaux semi-conducteurs ont commencé avec des matériaux bien connus comme CdSe puis ont été étendues à InP. Des travaux s'appuyant sur l'étude des propriétés de luminescence des QDs InP/ZnS ¹⁵⁸ et InP/ZnSe ,^{159,160} ont permis de mettre en lumière les caractéristiques physiques de ces QDs (p. ex. structure fine de l'exciton, identification des niveaux d'énergie dans les QDs, etc.).

La compréhension des mécanismes physiques impliqués devrait permettre d'améliorer leurs propriétés optiques.

I.4. Fonctionnalisation et encapsulation des quantum dots à base d'InP

I.4.1. Post-fonctionnalisation des QDs par échange de ligands

Les QDs synthétisés par les méthodes les plus courantes (p. ex. méthode HI), sont recouverts par des ligands à longues chaînes carbonées (apolaires), provenant généralement du solvant de synthèse. Ils présentent donc un caractère hydrophobe qui conduit à leur agrégation dans l'eau.

Comme nous l'avons souligné au **paragraphe I.1.4** de ce chapitre, pour des mises en forme variées répondant à de nombreuses applications, il est nécessaire de conférer aux QDs un caractère hydrophile. Nous allons dans cette partie nous intéresser aux travaux reportés dans la littérature permettant de passer d'une suspension stable de QDs dans un milieu hydrophobe à une suspension stable dans un milieu hydrophile.

L'échange de ligands permettant de répondre à cette problématique a suscité beaucoup d'intérêt auprès des chercheurs. Par exemple des ligands de type polyéthylène glycol¹⁶¹ ou polymères amphiphiles¹⁶² ont été utilisés afin de conserver la stabilité colloïdale après le transfert de phase. De plus petites molécules comportant des fonctions thiols (-SH) comme l'acide mercaptopropionique (MPA) ont également fait l'objet d'études.

Le procédé d'échange de ligands peut être étudié grâce à la théorie de Pearson (principe HSAB) qui permet de prévoir les affinités entre les ligands et les cations métalliques présents à la surface des QDs. ¹⁶³ Il y a cependant des exceptions à cette théorie (ligands chélatants, encombrement stérique, etc.). Par exemple, le cation In^{3+} libre est un acide de Lewis dur mais lors de l'étude de QDs InP (ou InAs) il apparaît qu' In^{3+} est plutôt mou, ceci est dû à la faible différence d'électronégativité entre In et P ($\chi_{\text{P}} = 2,18$; $\chi_{\text{In}} = 1,78$, dans l'échelle de Pauling) qui va mener à la réduction de la charge positive sur l'indium et donc rendre le site « plus mou » que le cation In^{3+} libre. De plus l'équilibre d'échange sera déplacé dans le sens de la liaison du ligand en excès dans la solution.

Afin de procéder à l'échange de ligand, une méthode générale couramment utilisée consiste à mettre en contact une solution de QDs dans le chloroforme et une solution avec un excès ligand d'échange dans un solvant polaire. Dans le cas de QDs à base d'InP, l'échange de ligands a permis leur utilisation dans diverses applications (voir **paragraphe I.1.4**). C'est le cas par exemple des applications biologiques, de la dépollution de l'eau ou encore la production d'hydrogène par dissociation de l'eau (« water-splitting »).

On peut distinguer deux catégories de ligands d'échanges, les ligands organiques et inorganiques.

Pour les **ligands organiques**, le groupe de X. Peng, connu pour être parmi les premiers à rapporter la synthèse de QDs InP est aussi l'un des premiers groupes à avoir proposé un échange de ligands sur des QDs InP/ZnS avec du MPA, ce dernier les rendant compatibles avec l'eau. ⁶⁴

En 2011, Tamang *et al.* ¹⁶⁴ proposent une méthode permettant d'opérer un échange de ligands sur des QDs InP/ZnS avec diverses molécules comportant une fonction thiol. Le protocole d'échange est similaire à celui décrit précédemment, les QDs sont mis en contact avec une solution aqueuse contenant les ligands d'échange. Ceux-ci sont le plus souvent composés d'une fonction thiol (R-SH) permettant d'avoir un point d'ancrage sur les QDs. L'échange est mené dans une solution aqueuse présentant un pH légèrement supérieur au pK_a du thiol pour obtenir le ligand sous sa forme thiolate. Le ligand thiolate étant un ligand de type X et l'oléylamine un ligand de type L (nomenclature des ligands en **annexe C**), l'échange de l'amine est donc favorable. ¹⁶⁵ De plus, la liaison Zn-thiolate est plus forte (46,5 kcal/mol ¹⁶⁶) que la liaison Zn-thiol (7,6 kcal/mol ¹⁶⁶), ceci a pour conséquence d'accroître la stabilité colloïdale des QDs en suspension dans l'eau en empêchant les ligands de se décrocher. Il faut cependant veiller à ce que le pH ne soit pas trop élevé car la formation de ponts S-S pourrait être engendrée au détriment de la stabilité colloïdale des QDs.

Les auteurs montrent que la photoluminescence est conservée avec toutefois, une intensité plus faible, une fois l'échange de ligands réalisé (**Figure 50**).

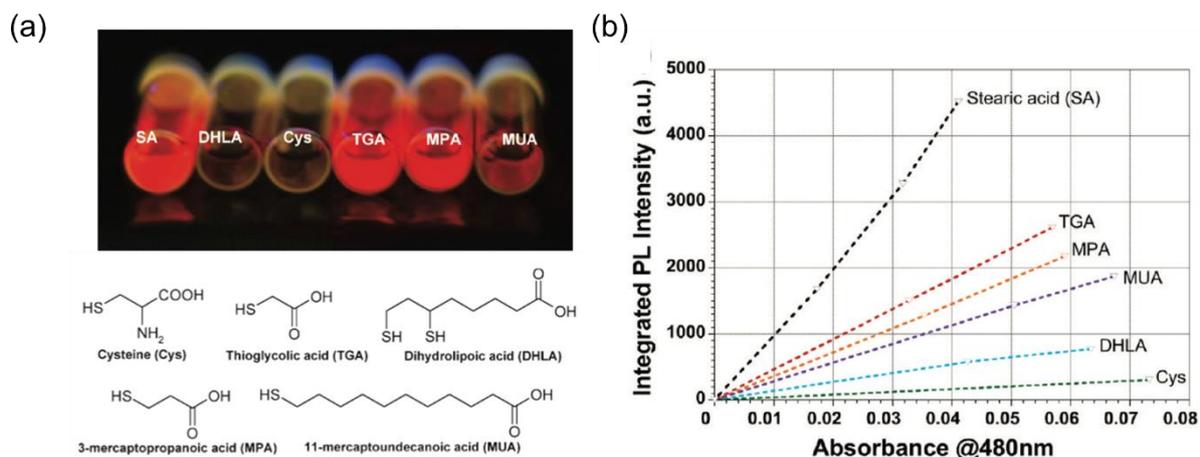


Figure 50 : a) Photographie de QDs InP/ZnS avec divers ligands de surfaces (sous excitation UV) ainsi que les structures des ligands correspondants et b) évolution de l'intensité de photoluminescence des QDs en fonction des ligands présents en surface.

La stabilité en solution est assurée par les fonctions acides carboxylique (ou carboxylates) présentes sur les ligands qui assurent une répulsion électrostatique entre les QDs.

Le même groupe a effectué des échanges sur divers ligands permettant de conserver entre 4 et 34% du PLQY initial des QDs InP. ¹⁶⁷

De nombreux exemples d'échanges de ligands sur des QDs à base d'InP sont décrits dans la littérature et ne seront pas davantage discutés dans cette partie.

Les **ligands inorganiques**, peuvent être des ions simples comme les ions S^{2-} , HS^- , HO^- , des complexes de chalcogénures métalliques comme SnS_4^{4-} ¹⁶⁸ ou $Sn_2S_6^{4-}$ ¹⁶⁹ ou des complexes métalloïdiques comme AsS_3^{3-} . ¹⁶⁸ En 2011, le groupe de D. Talapin propose une méthode simple permettant l'échange de ligands organiques (p. ex. oléylamine) présents en surface des QDs par des anions inorganiques simples (S^{2-} , Te^{2-} , etc.). ¹⁶³

Le procédé d'échange ne diffère pas de celui décrit dans le cas de l'utilisation des ligands organiques, l'échange est toutefois plus rapide.

En 2018, l'aspect photocatalytique des QDs InP et InP/ZnS a été étudié par Yu *et al.*.

Ils ont mis en évidence qu'un ligand inorganique comme S^{2-} à la surface de QDs InP (noté InP-S) permettait d'accroître les propriétés photocatalytiques des QDs de CdSe (**Figure 51a**) et que la nature des ligands jouait également un rôle sur la capacité de QD InP/ZnS à produire de l'hydrogène (**Figure 51b**).

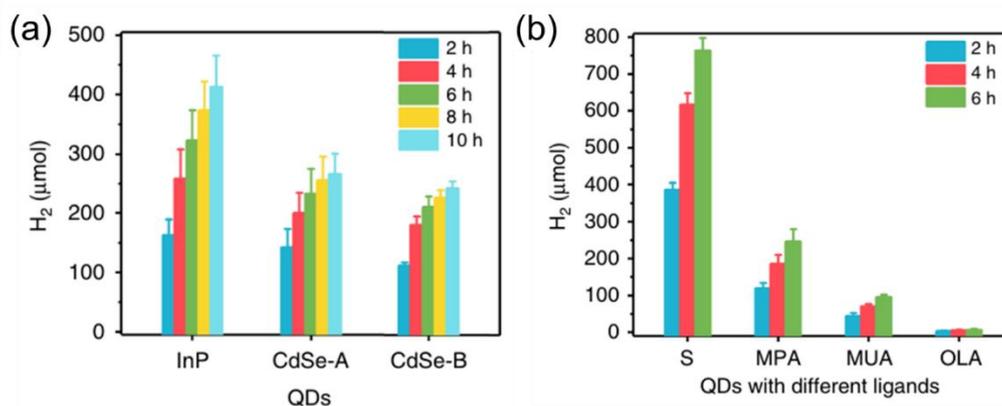


Figure 51 : a) Comparaisons de photo-production d'hydrogène pour de QDs InP-S et des QDs CdSe-S ($\lambda_{exc} = 525 \text{ nm}$) et b) influence des ligands de surface sur la photo-production d'hydrogène de QDs InP/ZnS ($\lambda_{exc} = 525 \text{ nm}$).

De la même façon il est possible d'échanger les ligands de surface pour rendre les QDs compatibles avec des solvants moins polaires que l'eau, comme par exemple les alcools.¹⁷⁰

Ces divers protocoles d'échange ont pour objectif de permettre de diversifier les milieux de dispersion des QDs (polymères, encres fonctionnelles, etc.) et donc les applications dans lesquelles ils pourront être utilisés (photocatalyse, revêtements luminescents pour l'affichage, le marquage, etc.).

I.4.2. Encapsulation des quantum dots

Il est connu que la stabilité des QDs InP, vis-à-vis de leur environnement, est faible en comparaison avec des QDs à base de cadmium.

Nous avons vu au **paragraphe I.3.1** que le dépôt d'une coquille (p. ex. ZnS, ZnSe, ZnSe/ZnS) qui assure d'une part le confinement des porteurs de charge dans le cœur et d'autre part la passivation des liaisons pendantes de surface, permet l'observation d'un signal de photoluminescence. Cependant la photo/thermo-stabilité des QDs InP reste faible en conditions d'usages (sous illumination UV, en présence d'oxygène/d'eau, etc.), ce qui se traduit principalement par une diminution rapide de l'intensité de leur fluorescence, probablement causée par la dégradation de la surface du cœur.¹⁷¹

Plusieurs techniques, initialement utilisées sur d'autres systèmes comme des nanoparticules métalliques,¹⁷² ont été adaptées aux QDs. La première technique est l'encapsulation des NPs par une coquille de silice et la seconde consiste à protéger les NCx dans un matériau de type hydroxyde double lamellaire (HDL).

Deux méthodes principales existent pour encapsuler des QDs par une coquille de silice, la méthode Stöber et la méthode de microémulsion, toutes deux basées sur le procédé sol-gel.

La seconde méthode présente l'avantage d'encapsuler à la fois des QDs hydrophobes et hydrophiles. De nombreux travaux relatifs à l'encapsulation de QDs à base de cadmium sont recensés dans la littérature. La première synthèse de composés hybrides QDs/SiO₂ est proposée par Correa-Duarte *et al.* et consiste en l'encapsulation de QDs CdS dans de la silice par la méthode Stöber.¹⁷³ Mais

la méthode qui semble être préférée par les différents chercheurs est la méthode par microémulsion. En 2005, l'équipe de M. Gao encapsule avec succès des QDs de CdTe avec une coquille de silice par la méthode de microémulsion, permettant ainsi d'éviter le relargage de cations Cd^{2+} toxiques et donc de diminuer la cytotoxicité de ces QDs à base de cadmium.¹⁷⁴ En 2015, Ji *et al.* encapsulent des QDs CdSe/CdS dans des billes de silice. Après une optimisation du protocole expérimental, les auteurs affirment que 95 % des billes ne contiennent qu'un unique quantum dot (**Figure 52**).¹⁷⁵

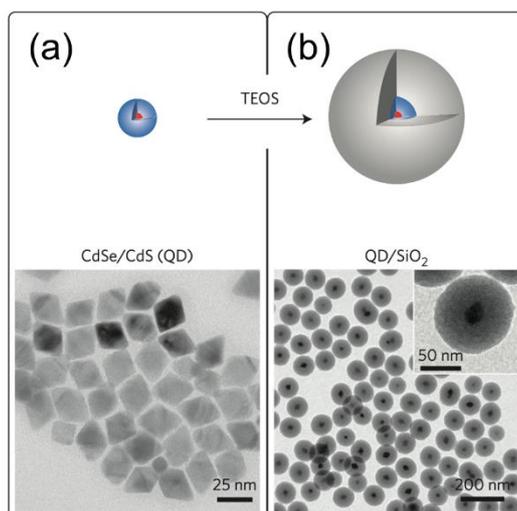


Figure 52 : Schéma (haut) et image TEM (bas) a) de QDs CdSe/CdS et b) de composites CdSe/CdS/SiO₂.

Il est à noter que la présence de la coquille de silice est une bonne façon de rendre les QDs stables en solution aqueuse. Il est aussi possible de fonctionnaliser la coquille de silice afin de pouvoir répondre aux cahiers des charges de nombreuses applications (p. ex. biomédicale).

Les études sur l'encapsulation de QDs à base d'InP sont moins courantes dans la littérature. Ziegler *et al.*⁴⁸ ont encapsulé des QDs InP/ZnS dans une bille de silice par un procédé de microémulsion dans le cyclohexane avec de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), du (3-aminopropyl)-triméthoxysilane (APTMS) et un surfactant de type IGEPAL. Cependant aucune étude de stabilité sur le composite final n'est mentionnée. Les auteurs rapportent l'élaboration d'une DEL blanche après l'intégration des hybrides InP/ZnS/SiO₂ dans une matrice silicone (**Figure 53**).

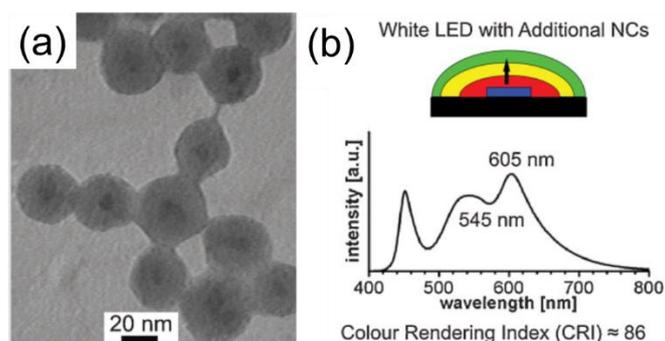


Figure 53 : a) Cliché TEM de composés InP/ZnS/SiO₂ et b) schéma et spectre d'émission d'une DEL blanche composée de YAG : Ce³⁺ (jaune), de QDs InP/ZnS/SiO₂ (rouge) et de Sr_{0,94}Al₂O₄ : Eu_{0,06} (vert).

Le groupe de N. Murase,¹⁷⁶ en 2018, rend compte de l'encapsulation par la méthode Stöber de QDs InP/ZnS dans des billes de silice. Ils encapsulent volontairement plusieurs QDs dans une coquille de silice dans le but de les utiliser dans des applications biomédicales.

L'encapsulation dans de la silice confère aux QDs une stabilité accrue dans un certain nombre de solutions tampons (p. ex. PBS). De plus, les auteurs attestent que les fonctions hydroxyles (HO) en surface de la silice sont utilisées pour fonctionnaliser les nanoparticules QDs/SiO₂. Ils concluent cette étude en introduisant ces particules hybrides dans des cellules de rats et mettent en évidence une forte brillance des composés hybrides ce qui prouve leur efficacité pour l'imagerie biomédicale.

La seconde technique de protection des QDs est l'encapsulation dans une matrice d'hydroxyde double lamellaire (ou HDL). Ces derniers sont des édifices composés de feuillets chargés positivement avec des anions localisés dans l'espace inter-feuillet afin d'assurer leur électroneutralité. Ils sont synthétisés la plupart du temps en solution aqueuse (p. ex. par co-précipitation). L'incorporation de QDs dans ces structures lamellaires implique donc un échange de ligands. Deux méthodes peuvent être envisagées :

- i) Intégrer les QDs dès la synthèse de l'HDL,
- ii) Exfolier les feuillets d'HDL puis les déposer couches après couches sur les QDs. Cette seconde technique a été utilisée par Cho *et al.* pour encapsuler des QDs CdSe/CdS/ZnS dans un matériau HDL.¹⁷⁷ Les feuillets d'HDL sont exfoliés et les édifices composites sont construits couches après couches par auto-assemblage (**Figure 54a**).

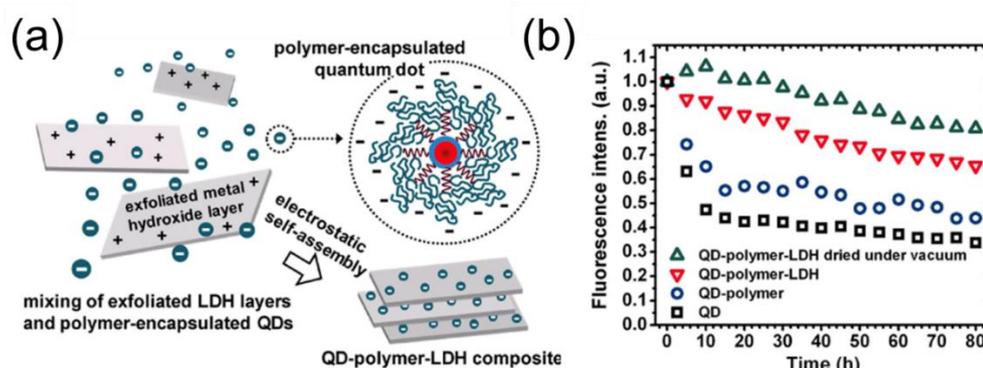


Figure 54 : a) Schéma résumant la synthèse par auto-assemblage des QDs intégrés dans les HDL et b) étude stabilité de différents composés sous illumination continue ($\lambda_{exc} = 405 \text{ nm} - P_{DEL} = 3 \text{ mW.cm}^{-2}$).¹⁷⁷

Les auteurs évaluent l'efficacité de la protection de ces QDs, sous illumination à 405 nm, en enregistrant les variations d'intensité de la fluorescence (**Figure 54b**). Ils constatent une augmentation de la stabilité sous irradiation lorsque les QDs sont insérés dans la matrice HDL. En effet, le composé hybride QD/HDL conserve 80 % de l'intensité de fluorescence initiale après 80 heures d'illumination à 405 nm, contre 35 % pour les QDs non protégés.

D'autres études d'encapsulation avec les HDL ont été menées avec des QDs à base de cadmium. Elles ne seront pas présentées dans ce mémoire.^{177,178,179,180}

Il y a peu d'étude dans la littérature sur l'intercalation de QDs à base d'InP dans des matrices HDL. Néanmoins nous pouvons citer les travaux de Cho *et al.*¹⁷¹ qui ont intercalé des QDs InP/ZnS dans une matrice HDL de type Zn₂Al. Dans cette étude, les QDs ont été fonctionnalisés avec le DHLA avant d'être intercalés par co-précipitation dans la matrice HDL. Initialement, le PLQY des QDs dans le chloroforme était de 14 %. Après l'échange de ligand, le PLQY n'est plus que de 8 %. Cependant, après l'intercalation des QDs dans la matrice HDL, le PLQY enregistré remonte à 23,6 %. L'échantillon hybride HDL-QD et les QDs seuls sous forme solide ont été irradiés sous UV ($\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$; puissance par unité de surface de 3 mW/cm^2). Les QDs seuls perdent 45 % de leur intensité en seulement 3 h (**Figure 55** – symboles \square) alors que l'hybride HDL-QDs voit son intensité d'émission chuter de seulement 15 % après 4 h d'irradiation (**Figure 55** – symboles \circ). Cette étude de photo-stabilité montre clairement le rôle bénéfique de la matrice HDL.

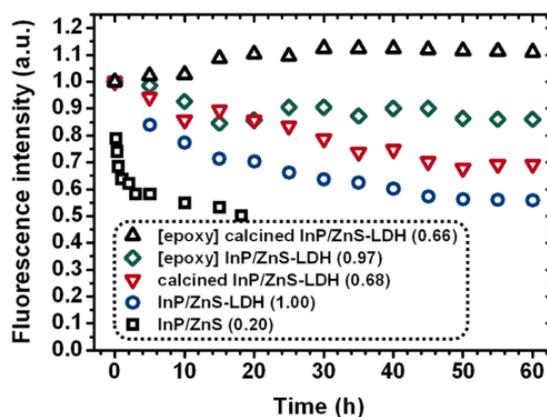


Figure 55 : Étude de stabilité de QDs InP/ZnS et de différents composite InP/ZnS-HDL ($\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$ - $P = 3 \text{ mW/cm}^2$).

Serrano *et al.*¹⁸¹ ont associé des QDs InP/ZnS, préalablement encapsulés dans de la silice, avec une matrice HDL. Cependant, les propriétés optiques des QDs après encapsulation par la silice puis par l'HDL ne sont pas étudiées.

L'encapsulation des QDs dans des MOFs (de l'anglais « metal-organic frameworks ») est une des méthodes utilisées afin de les protéger de l'environnement. Cette stratégie assez récente est décrite pour l'encapsulation de QDs à base de cadmium (**Figure 56**), de GaN ou encore de « carbon dots ».¹⁸² Les MOFs sont des structures hybrides, en une, deux ou trois dimensions, présentant des nœuds inorganiques liés entre eux par des molécules organiques. Ces structures se caractérisent par une porosité élevée et modulable, physiquement (variation de la taille des pores, de la dimension de leur ouverture et de la surface spécifique) et chimiquement (fonctionnalisation des cavités, etc.).

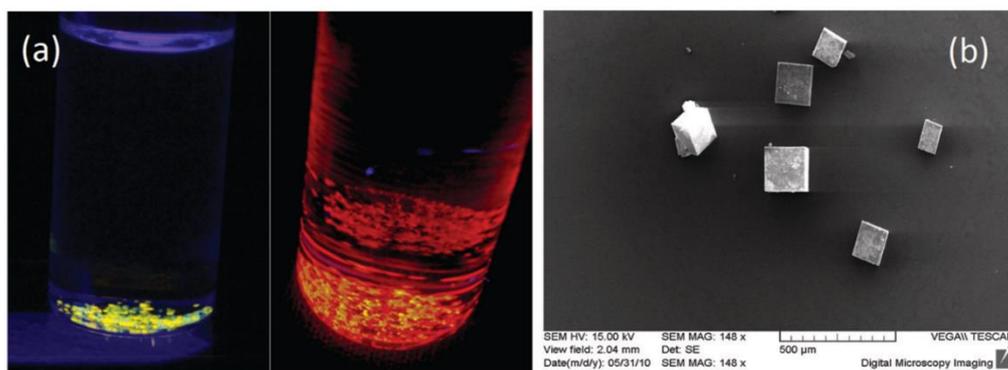


Figure 56 : a) photographies de d'échantillons de structures QD/MOF émettant de la lumière jaune et rouge sous excitation UV et b) image de MEB de composés hybrides QD/MOF. ¹⁸³

I.5. Conclusion de l'étude bibliographique

Les QDs, comme nous l'avons illustré au cours de ce chapitre, ont été étudiés par de nombreux auteurs depuis les 40 dernières années, majoritairement en suspension dans un solvant.

Les principaux QDs étudiés contiennent des éléments toxiques comme le cadmium ou le plomb et constituent un composant essentiel pour de nombreuses applications de la vie courante.

Dans un souci de nous adapter aux réglementations européennes telles que REACH ou RoHS, nous nous sommes focalisés sur les QDs à base de phosphure d'indium. Les travaux réalisés jusqu'à ce jour nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les QDs à base d'InP présentent des propriétés optiques inférieures à celles des QDs à base de cadmium et sont très sensibles à leur environnement (oxydation).
- La synthèse des QDs III-V comme InP, bien qu'étudiée depuis de nombreuses années est encore mal comprise.

En se basant sur les travaux antérieurs, nous avons choisi de synthétiser des QDs InP à partir d'un précurseur de phosphore moins toxiques et dangereux à manipuler que celui principalement utilisé ($P(TMS)_3$). Nous avons privilégié trois axes de développement permettant de répondre aux principaux inconvénients rencontrés avec les QDs de phosphure d'indium : 1) Le contrôle de la taille des QDs. 2) L'optimisation de la coquille afin de maximiser les propriétés optiques. 3) L'augmentation de leur stabilité en conditions d'usage. Ceci va faire l'objet des chapitres suivants.

I.6. Références

- (1) Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small* **2009**, *5* (2), 154–168. <https://doi.org/10.1002/sml.200800841>.
- (2) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = Sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (19), 8706–8715. <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>.
- (3) Kim, Y. D.; Klein, M. V.; Ren, S. F.; Chang, Y. C.; Luo, H.; Samarth, N.; Furdyna, J. K. Optical Properties of Zinc-Blende CdSe and ZnxCd1-XSe Films Grown on GaAs. *Phys. Rev. B* **1994**, *49* (11), 7262–7270. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.7262>.
- (4) La Rocca, G. C. Wannier-Mott Excitons in Semiconductors. *Thin Film. Nanostructures* **2003**, *31* (C), 97–128. [https://doi.org/10.1016/S1543-5016\(03\)80006-2](https://doi.org/10.1016/S1543-5016(03)80006-2).
- (5) Htoon, H.; Cox, P. J.; Klimov, V. I. Structure of Excited-State Transitions of Individual Semiconductor Nanocrystals Probed by Photoluminescence Excitation Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93* (18), 18–21. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.187402>.
- (6) Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. Quantum Size Effect in Three-Dimensional Microscopic Semiconductor Nanocrystals. *JETP Lett.* **1981**, 345–349.
- (7) Al. L. Efros; A. L. Efros. Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere. *Sov. Phys. - Semicond.* **1982**, *16* (7), 772–775.
- (8) Edvinsson, T. Optical Quantum Confinement and Photocatalytic Properties in Two-, One- and Zerodimensional Nanostructures. *R. Soc. Open Sci.* **2018**, *5* (9). <https://doi.org/10.1098/rsos.180387>.
- (9) Gaponenko, S. V.; Demir, H. V. *Applied Nanophotonics*; Cambridge University Press, 2018. <https://doi.org/10.1017/9781316535868>.
- (10) Brus, L. E. Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80* (9), 4403–4409. <https://doi.org/10.1063/1.447218>.
- (11) Cros-gagneux, A.; Delpech, F.; Nayral, C.; Cornejo, A.; Coppel, Y.; Chaudret, B. Surface Chemistry of InP Quantum Dots: A Comprehensive Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (7), 1–9. <https://doi.org/10.1021/ja104673y>.
- (12) Efros, A. L. Band-Edge Exciton in Quantum Dots of Semiconductors with a Degenerate Valence Band: Dark and Bright Exciton States. *Phys. Rev. B* **1996**, *31* (11), 36. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.4843>.
- (13) Bagga, A.; Chattopadhyay, P. K.; Ghosh, S. Origin of Stokes Shift in InAs and CdSe Quantum Dots: Exchange Splitting of Excitonic States. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74* (3), 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035341>.
- (14) Moncorgé, R. Matériaux Luminescents : Techniques de Caractérisation Optique et Spectroscopique. *Tech. l'Ingénieur* **2015**, *33* (0).
- (15) Rempel, J. Y.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. Insights into the Kinetics of Semiconductor Nanocrystal Nucleation and Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (12), 4479–4489. <https://doi.org/10.1021/ja809156t>.
- (16) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>.

- (17) Dunne, P. W.; Munn, A. S.; Starkey, C. L.; Huddle, T. A.; Lester, E. H. Continuous-Flow Hydrothermal Synthesis for the Production of Inorganic Nanomaterials. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2015**, *373* (2057). <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0015>.
- (18) De Mello Donegá, C.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D. Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals. *Small* **2005**, *1* (12), 1152–1162. <https://doi.org/10.1002/sml.200500239>.
- (19) Park, J.; Joo, J.; Soon, G. K.; Jang, Y.; Hyeon, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (25), 4630–4660. <https://doi.org/10.1002/anie.200603148>.
- (20) Van Embden, J.; Chesman, A. S. R.; Jasieniak, J. J. The Heat-up Synthesis of Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (7), 2246–2285. <https://doi.org/10.1021/cm5028964>.
- (21) Sugimoto, T.; Shiba, F.; Sekiguchi, T.; Itoh, H. Spontaneous Nucleation of Monodisperse Silver Halide Particles from Homogeneous Gelatin Solution I: Silver Chloride. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *164* (2–3), 183–203. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00366-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00366-0).
- (22) Sugimoto, T. The Theory of the Nucleation of Monodisperse Particles in Open Systems and Its Application to AgBr Systems. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *150* (1), 208–225. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90282-Q](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90282-Q).
- (23) Sugimoto, T.; Shiba, F. Spontaneous Nucleation of Monodisperse Silver Halide Particles from Homogeneous Gelatin Solution II: Silver Bromide. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *164* (2–3), 205–215. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00365-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00365-9).
- (24) Owen, J. S.; Chan, E. M.; Liu, H.; Alivisatos, A. P. Precursor Conversion Kinetics and the Nucleation of Cadmium Selenide Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18206–18213. <https://doi.org/10.1021/ja106777j>.
- (25) Hamachi, L. S.; Yang, H.; Jen-La Plante, I.; Saenz, N.; Qian, K.; Campos, M. P.; Cleveland, G. T.; Rreza, I.; Oza, A.; Walravens, W.; Chan, E. M.; Hens, Z.; Crowther, A. C.; Owen, J. S. Precursor Reaction Kinetics Control Compositional Grading and Size of CdSe_{1-x}S_x Nanocrystal Heterostructures. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (26), 6539–6552. <https://doi.org/10.1039/c9sc00989b>.
- (26) Hamachi, L. S.; Jen-La Plante, I.; Coryell, A. C.; De Roo, J.; Owen, J. S. Kinetic Control over CdS Nanocrystal Nucleation Using a Library of Thiocarbonates, Thiocarbamates, and Thioureas. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (20), 8711–8719. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02861>.
- (27) Campos, M. P.; Hendricks, M. P.; Beecher, A. N.; Walravens, W.; Swain, R. A.; Cleveland, G. T.; Hens, Z.; Sfeir, M. Y.; Owen, J. S. A Library of Selenourea Precursors to PbSe Nanocrystals with Size Distributions near the Homogeneous Limit. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (6), 2296–2305. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11021>.
- (28) Hendricks, M. P.; Campos, M. P.; Cleveland, G. T.; Jen-La Plante, I.; Owen, J. S. A Tunable Library of Substituted Thiourea Precursors to Metal Sulfide Nanocrystals. *Science (80-.)*. **2015**, *348* (6240), 1226–1230. <https://doi.org/10.1126/science.aaa2951>.
- (29) Tamang, S.; Lincheneau, C.; Hermans, Y.; Jeong, S.; Reiss, P. Chemistry of InP Nanocrystal Syntheses. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (8), 2491–2506. <https://doi.org/10.1016/j.virol.2018.07.029>.
- (30) Shi, C.; Beecher, A. N.; Li, Y.; Owen, J. S.; Leu, B. M.; Said, A. H.; Hu, M. Y.; Billinge, S. J. L. Size-Dependent Lattice Dynamics of Atomically Precise Cadmium Selenide Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122* (2), 26101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.026101>.
- (31) Wang, Y.; Zhang, Y.; Wang, F.; Giblin, D. E.; Hoy, J.; Rohrs, H. W.; Loomis, R. A.; Buhro, W. E. The Magic-Size Nanocluster (CdSe)₃₄ as a Low-Temperature Nucleant for Cadmium

- Selenide Nanocrystals; Room-Temperature Growth of Crystalline Quantum Platelets. *Chem. Mater* **2014**, *26*, 2233–2243. <https://doi.org/10.1021/cm404068e>.
- (32) Palencia, C.; Yu, K.; Boldt, K. The Future of Colloidal Semiconductor Magic-Size Clusters. *ACS Nano* **2020**, *14* (2), 1227–1235. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c00040>.
- (33) Gary, D. C.; Terban, M. W.; Billinge, S. J. L.; Cossairt, B. M. Two-Step Nucleation and Growth of InP Quantum Dots via Magic-Sized Cluster Intermediates. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (4), 1432–1441. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00286>.
- (34) Sugimoto, T. Preparation of Monodispersed Colloidal Particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *28*, 65–108.
- (35) Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (21), 5343–5344. <https://doi.org/10.1021/ja9805425>.
- (36) Van Embden, J.; Sader, J. E.; Davidson, M.; Mulvaney, P. Evolution of Colloidal Nanocrystals: Theory and Modeling of Their Nucleation and Growth. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (37), 16342–16355. <https://doi.org/10.1021/jp9027673>.
- (37) Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. Quantum Dot Bioconjugates for Imaging, Labelling and Sensing. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (6), 435–446. <https://doi.org/10.1038/nmat1390>.
- (38) Prasad, P. N. *Introduction to Nanomedicine and Nanobioengineering*; 2012.
- (39) Bruns, O. T.; Bischof, T. S.; Harris, D. K.; Franke, D.; Shi, Y.; Riedemann, L.; Bartelt, A.; Jaworski, F. B.; Carr, J. A.; Rowlands, C. J.; Wilson, M. W. B.; Chen, O.; Wei, H.; Hwang, G. W.; Montana, D. M.; Coropceanu, I.; Achorn, O. B.; Kloepper, J.; Heeren, J.; So, P. T. C.; Fukumura, D.; Jensen, K. F.; Jain, R. K.; Bawendi, M. G. Next-Generation in Vivo Optical Imaging with Short-Wave Infrared Quantum Dots. *Nat. Biomed. Eng.* **2017**, *1* (4). <https://doi.org/10.1038/s41551-017-0056>.
- (40) Chanelière, T.; Ferrier, A.; Louchet-chauvet, A.; Goldner, P. Cristaux et Dispositifs Optiques Le Traitement de l’information Quantique. **2014**, *33* (0).
- (41) Jeoncho, K. I. M.; Wong, C. Y.; Scholes, G. D. Exciton Fine Structure and Spin Relaxation in Semiconductor Colloidal Quantum Dots. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (8), 1037–1046. <https://doi.org/10.1021/ar8002046>.
- (42) Lv, Z.; Wang, Y.; Chen, J.; Wang, J.; Zhou, Y.; Han, S.-T. Semiconductor Quantum Dots for Memories and Neuromorphic Computing Systems. *Chem. Rev.* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00730>.
- (43) Geiregat, P.; Van Thourhout, D.; Hens, Z. A Bright Future for Colloidal Quantum Dot Lasers. *NPG Asia Mater.* **2019**, *11* (1), 41. <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0141-y>.
- (44) Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H. Optical Gain and Stimulated Quantum Dots. **2000**, *290* (October), 314–317.
- (45) Smet, P. F.; Parmentier, A. B.; Poelman, D. Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (6). <https://doi.org/10.1149/1.3568524>.
- (46) Walther, T.; Fry, E. S. *Optics in Remote Sensing*; 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-31903-2_9.
- (47) Lee, J.; Sundar, V. C.; Heine, J. R.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. Full Color Emission from II - VI Semiconductor. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (15), 1102–1105. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200008\)12:15<1102::AID-ADMA1102>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200008)12:15<1102::AID-ADMA1102>3.0.CO;2-J).

- (48) Ziegler, J.; Xu, S.; Kucur, E.; Meister, F.; Batentschuk, M.; Gindele, F.; Nann, T. Silica-Coated InP/ZnS Nanocrystals as Converter Material in White LEDs. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (21), 4068–4073. <https://doi.org/10.1002/adma.200800724>.
- (49) Sadeghi, S.; Ganesh Kumar, B.; Melikov, R.; Mohammadi Aria, M.; Bahmani Jalali, H.; Nizamoglu, S. Quantum Dot White LEDs with High Luminous Efficiency. *Optica* **2018**, *5* (7), 793. <https://doi.org/10.1364/optica.5.000793>.
- (50) Han, H.-V.; Lin, H.-Y.; Lin, C.-C.; Chong, W.-C.; Li, J.-R.; Chen, K.-J.; Yu, P.; Chen, T.-M.; Chen, H.-M.; Lau, K.-M.; Kuo, H.-C.; Huang, Y.; Singh, K. J.; Liu, A.; Lin, C.-C. Resonant-Enhanced Full-Color Emission of Quantum-Dot-Based Micro LED Display Technology. *Opt. Express* **2015**, *23* (25), 32504. <https://doi.org/10.1364/oe.23.032504>.
- (51) Won, Y. H.; Cho, O.; Kim, T.; Chung, D. Y.; Kim, T.; Chung, H.; Jang, H.; Lee, J.; Kim, D.; Jang, E. Highly Efficient and Stable InP/ZnSe/ZnS Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nature* **2019**, *575* (7784), 634–638. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1771-5>.
- (52) Lim, J.; Park, M.; Bae, W. K.; Lee, D.; Lee, S.; Lee, C.; Char, K. Highly Efficient Cadmium-Free Quantum Dot Light-Emitting Diodes Enabled by the Direct Formation of Excitons within InP@ZnSeS Quantum Dots. *ACS Nano* **2013**, *7* (10), 9019–9026. <https://doi.org/10.1021/nn403594j>.
- (53) Shen, H.; Gao, Q.; Zhang, Y.; Lin, Y.; Lin, Q.; Li, Z.; Chen, L.; Zeng, Z.; Li, X.; Jia, Y.; Wang, S.; Du, Z.; Li, L. S.; Zhang, Z. Visible Quantum Dot Light-Emitting Diodes with Simultaneous High Brightness and Efficiency. *Nat. Photonics* **2019**, *13* (3), 192–197. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0364-z>.
- (54) Wang, L.; Lin, J.; Hu, Y.; Guo, X.; Lv, Y.; Tang, Z.; Zhao, J.; Fan, Y.; Zhang, N.; Wang, Y.; Liu, X. Blue Quantum Dot Light-Emitting Diodes with High Electroluminescent Efficiency. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (44), 38755–38760. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10785>.
- (55) Han, C.-Y.; Lee, S.-H.; Song, S.-W.; Yoon, S.-Y.; Jo, J.-H.; Jo, D.-Y.; Kim, H.-S. H.-M.; Lee, B.-J.; Kim, H.-S. H.-M.; Yang, H. More Than 9% Efficient ZnSeTe Quantum Dot-Based Blue Electroluminescent Devices. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (5), 1568–1576. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00638>.
- (56) Lee, S.-H.; Han, C.-Y.; Song, S.-W.; Jo, D.-Y.; Jo, J.-H.; Yoon, S.-Y.; Kim, H.-M.; Hong, S.; Hwang, J. Y.; Yang, H. ZnSeTe Quantum Dots as an Alternative to InP and Their High-Efficiency Electroluminescence. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (13), 5768–5775. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01596>.
- (57) Nanosys. *Review of Impact of Potential New RoHS Substance Restrictions For*; 2019.
- (58) NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20191104.pdf>.
- (59) Yu, S.; Fan, X. B.; Wang, X.; Li, J.; Zhang, Q.; Xia, A.; Wei, S.; Wu, L. Z.; Zhou, Y.; Patzke, G. R. Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution with Ligand Engineered All-Inorganic InP and InP/ZnS Colloidal Quantum Dots. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06294-y>.
- (60) Yaqoob, A. A.; Parveen, T.; Umar, K.; Ibrahim, M. N. M. Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater: A Review. *Water (Switzerland)*. MDPI AG February 1, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12020495>.
- (61) United Food and Agriculture Organization of the rganization Health. *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants: Seventy-Third Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*; 2010.
- (62) Parlement Européen. Directive 2011/65/UE Du Parlement Européen et Du Conseil Du 8 Juin

- 2011 Relative à La Limitation de l'utilisation de Certaines Substances Dangereuses Dans Les Équipements Électriques et Électroniques. **2011**.
- (63) Xu, G.; Zeng, S.; Zhang, B.; Swihart, M. T.; Yong, K. T.; Prasad, P. N. New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (19), 12234–12327. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00290>.
- (64) Xie, R.; Battaglia, D.; Peng, X. Colloidal InP Nanocrystals as Efficient Emitters Covering Blue to Near-Infrared. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (50), 15432–15433. <https://doi.org/10.1021/ja076363h>.
- (65) PHILLIPS, J. C. Covalent and Ionic Bonds. In *Bonds and Bands in Semiconductors*; Elsevier, 1973; pp 26–56. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-553350-8.50006-3>.
- (66) Brunetti, V.; Chibli, H.; Fiammengo, R.; Galeone, A.; Malvindi, M. A.; Vecchio, G.; Cingolani, R.; Nadeau, J. L.; Pompa, P. P. InP/ZnS as a Safer Alternative to CdSe/ZnS Core/Shell Quantum Dots: In Vitro and in Vivo Toxicity Assessment. *Nanoscale* **2013**, *5* (1), 307–317. <https://doi.org/10.1039/c2nr33024e>.
- (67) ECHA. Annex XVII to REACH - Restrictions on Cadmium and Its Compounds.
- (68) Chandrasekaran, V.; Tessier, M. D.; Dupont, D.; Geiregat, P.; Hens, Z.; Brainis, E. Nearly Blinking-Free, High-Purity Single-Photon Emission by Colloidal InP/ZnSe Quantum Dots. *Nano Lett.* **2017**, *17* (10), 6104–6109. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02634>.
- (69) Mushonga, P.; Onani, M. O.; Madiehe, A. M.; Meyer, M. Indium Phosphide-Based Semiconductor Nanocrystals and Their Applications. *J. Nanomater.* **2012**, *2012*. <https://doi.org/10.1155/2012/869284>.
- (70) Cossairt, B. M. Shining Light on Indium Phosphide Quantum Dots: Understanding the Interplay among Precursor Conversion, Nucleation, and Growth. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (20), 7181–7189. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03408>.
- (71) Olshavsky, M. A.; Goldstein, A. N.; Alivisatos, A. P. Organometallic Synthesis of GaAs Crystallites Exhibiting Quantum Confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (25), 9438–9439. <https://doi.org/10.1021/ja00181a080>.
- (72) Mac Dougall, J. E.; Eckert, H.; Stucky, G. D.; Herron, N.; Wang, Y.; Moller, K.; Bein, T.; Cox, D. Synthesis and Characterization of III-V Semiconductor Clusters: GaP in Zeolite Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (20), 8006–8007. <https://doi.org/10.1021/ja00202a047>.
- (73) Uchida, H.; Ogata, T.; Yoneyama, H. Preparation of Size-Quantized Indium Phosphide in Zeolite Cages. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173* (1), 103–106. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85311-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85311-Y).
- (74) Douglas, T.; Theopold, K. H. Molecular Precursors for Indium Phosphide and Synthesis of Small III–V Semiconductor Clusters in Solution. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (4), 594–596. <https://doi.org/10.1021/ic00004a002>.
- (75) Wells, R. L.; Pitt, C. G.; Mcphail, A. T.; Purdy, A. P.; Shafieezad, S.; Hallock, R. B. Use of Tris(Trimethylsilyl)arsine to Prepare Gallium Arsenide and Indium Arsenide. *Chem. Mater.* **1989**, *1* (1), 4–6. <https://doi.org/10.1021/cm00001a002>.
- (76) Healy, M. D.; Laibinis, P. E.; Stupik, P. D.; Barron, A. R. The Reaction of Indium(III) Chloride with Tris(Trimethylsilyl)phosphine: A Novel Route to Indium Phosphide. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, *6* (6), 359–360. <https://doi.org/10.1039/C39890000359>.
- (77) Wells, R. L.; Aubuchon, S. R.; Kher, S. S.; Lube, M. S.; White, P. S. Synthesis of Nanocrystalline Indium Arsenide and Indium Phosphide from Indium(III) Halides and Tris(Trimethylsilyl)Pnicogens. Synthesis, Characterization, and Decomposition Behavior of

- 13In.P(SiMe₃)₃. *Chem. Mater.* **1995**, 7 (4), 793–800. <https://doi.org/10.1021/cm00052a027>.
- (78) Micic, O. I.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Sprague, J. R.; Nozik, A. J. Synthesis and Characterization of InP Quantum Dots. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (19), 4966–4969. <https://doi.org/10.1021/j100070a004>.
- (79) Micic, O. I.; Sprague, J. R.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Machol, J. L.; Nozik, A. J.; Giessen, H.; Fluegel, B.; Mohs, G.; Peyghambarian, N. Synthesis and Characterization of InP, GaP, and GaInP₂ Quantum Dots. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99 (19), 7754–7759. <https://doi.org/10.1021/j100019a063>.
- (80) Nozik, A. J.; Micic, O. I. Synthesis and Characterization of Binary and Ternary III-V Quantum Dots. *J. Lumin.* **1996**, 70 (1–6), 95–107.
- (81) Mičić, O. I.; Sprague, J.; Lu, Z.; Nozik, A. J. Highly Efficient Band-edge Emission from InP Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68 (22), 3150–3152. <https://doi.org/10.1063/1.115807>.
- (82) Mičić, O. I.; Jones, K. M.; Cahill, A.; Nozik, A. J. Optical, Electronic, and Structural Properties of Uncoupled and Close-Packed Arrays of InP Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (49), 9791–9796. <https://doi.org/10.1021/jp981703u>.
- (83) Mičić, O. I.; Ahrenkiel, S. P.; Nozik, A. J. Synthesis of Extremely Small InP Quantum Dots and Electronic Coupling in Their Disordered Solid Films. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78 (25), 4022–4024. <https://doi.org/10.1063/1.1379990>.
- (84) Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.; Heath, J. R. Synthesis of Size-Selected, Surface-Passivated InP Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (17), 7212–7219. <https://doi.org/10.1021/jp953719f>.
- (85) Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Mekis, I.; Haubold, S.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. Synthesis and Surface Modification of Amino-Stabilized CdSe, CdTe and InP Nanocrystals. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, 202 (2–3), 145–154. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01078-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01078-0).
- (86) Adam, S.; Talapin, D. V.; Borchert, H.; Lobo, A.; McGinley, C.; De Castro, A. R. B.; Haase, M.; Weller, H.; Möller, T. The Effect of Nanocrystal Surface Structure on the Luminescence Properties: Photoemission Study of HF-Etched InP Nanocrystals. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123 (8). <https://doi.org/10.1063/1.2004901>.
- (87) Battaglia, D.; Peng, X. Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent. *Nano Lett.* **2002**, 2 (9), 1027–1030. <https://doi.org/10.1021/nl025687v>.
- (88) Lucey, D. W.; MacRae, D. J.; Furis, M.; Sahoo, Y.; Cartwright, A. N.; Prasad, P. N. Monodispersed InP Quantum Dots Prepared by Colloidal Chemistry in a Noncoordinating Solvent. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (14), 3754–3762. <https://doi.org/10.1021/cm050110a>.
- (89) Xu, S.; Kumar, S.; Nann, T. Rapid Synthesis of High-Quality InP Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (4), 1054–1055. <https://doi.org/10.1021/ja057676k>.
- (90) Gerbec, J. A.; Magana, D.; Washington, A.; Strouse, G. F. Microwave-Enhanced Reaction Rates for Nanoparticle Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (45), 15791–15800. <https://doi.org/10.1021/ja052463g>.
- (91) Siramdas, R.; McLaurin, E. J. InP Nanocrystals with Color-Tunable Luminescence by Microwave-Assisted Ionic-Liquid Etching. *Chem. Mater.* **2017**, 29 (5), 2101–2109. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04457>.
- (92) Yen, B. K. H.; Stott, N. E.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. A Continuous-Flow Microcapillary Reactor for the Preparation of a Size Series of CdSe Nanocrystals. *Adv. Mater.* **2003**, 15 (21),

- 1858–1862. <https://doi.org/10.1002/adma.200305162>.
- (93) Baek, J.; Allen, P. M.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. Investigation of Indium Phosphide Nanocrystal Synthesis Using a High-Temperature and High-Pressure Continuous Flow Microreactor. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (3), 627–630. <https://doi.org/10.1002/anie.201006412>.
- (94) Matsumoto, T.; Maenosono, S.; Yamaguchi, Y. Organometallic Synthesis of InP Quantum Dots Using Tris(Dimethylamino) Phosphine as a Phosphorus Source. *Chem. Lett.* **2004**, *33* (11), 1492–1493. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1492>.
- (95) Li, C.; Ando, M.; Murase, N. Facile Preparation of Highly Luminescent InP Nanocrystals by a Solvothermal Route. *Chem. Lett.* **2008**, *37* (8), 856–857. <https://doi.org/10.1246/cl.2008.856>.
- (96) Song, W.-S.; Lee, H.-S.; Lee, J. C.; Jang, D. S.; Choi, Y.; Choi, M.; Yang, H. Amine-Derived Synthetic Approach to Color-Tunable InP/ZnS Quantum Dots with High Fluorescent Qualities. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (6), 1750. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1750-y>.
- (97) Tessier, M. D.; Dupont, D.; De Nolf, K.; De Roo, J.; Hens, Z. Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (13), 4893–4898. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02138>.
- (98) Kim, K.; Yoo, D.; Choi, H.; Tamang, S.; Ko, J. H.; Kim, S.; Kim, Y. H.; Jeong, S. Halide-Amine Co-Passivated Indium Phosphide Colloidal Quantum Dots in Tetrahedral Shape. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (11), 3714–3718. <https://doi.org/10.1002/anie.201600289>.
- (99) Laufersky, G.; Bradley, S.; Frécaut, E.; Lein, M.; Nann, T. Unraveling Aminophosphine Redox Mechanisms for Glovebox-Free InP Quantum Dot Syntheses. *Nanoscale* **2018**, *10* (18), 8752–8762. <https://doi.org/10.1039/C8NR01286E>.
- (100) Li, L.; Protière, M.; Reiss, P. Economic Synthesis of High Quality InP Nanocrystals Using Calcium Phosphide as the Phosphorus Precursor. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (8), 2621–2623. <https://doi.org/10.1021/cm7035579>.
- (101) Vinokurov, A. A.; Dorofeev, S. G.; Znamenkov, K. O.; Panfilova, A. V.; Kuznetsova, T. A. Synthesis of InP Quantum Dots in Dodecylamine from Phosphine and Indium(III) Chloride. *Mendeleev Commun.* **2010**, *20* (1), 31–32. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.01.012>.
- (102) Liu, Z.; Kumbhar, A.; Xu, D.; Zhang, J.; Sun, Z.; Fang, J. Coreduction Colloidal Synthesis of III-V Nanocrystals: The Case of InP. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (19), 3540–3542. <https://doi.org/10.1002/anie.200800281>.
- (103) Gary, D. C.; Glassy, B. A.; Cossairt, B. M. Investigation of Indium Phosphide Quantum Dot Nucleation and Growth Utilizing Triarylsilylphosphine Precursors. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1734–1744. <https://doi.org/10.1021/cm500102q>.
- (104) Yan, P.; Xie, Y.; Wang, W.; Liu, F.; Qian, Y. A Low-Temperature Route to InP Nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (8), 1831–1833. <https://doi.org/10.1039/a902142f>.
- (105) Carenco, S.; Demange, M.; Shi, J.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Le Floch, P.; Mézailles, N. White Phosphorus and Metal Nanoparticles: A Versatile Route to Metal Phosphide Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (30), 5578–5580. <https://doi.org/10.1039/c0cc00684j>.
- (106) Bang, E.; Choi, Y.; Cho, J.; Suh, Y.-H.; Ban, H. W.; Son, J. S.; Park, J. Large-Scale Synthesis of Highly Luminescent InP@ZnS Quantum Dots Using Elemental Phosphorus Precursor. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (10), 4236–4243. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00254>.
- (107) Yu, P.; Shan, Y.; Cao, S.; Hu, Y.; Li, Q.; Zeng, R.; Zou, B.; Wang, Y.; Zhao, J. Inorganic Solid Phosphorus Precursor of Sodium Phosphaethynolate for Synthesis of Highly Luminescent InP-Based Quantum Dots. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (8), 2697–2703.

- <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c01067>.
- (108) Allen, P. M.; Walker, B. J.; Bawendi, M. G. Mechanistic Insights into the Formation of InP Quantum Dots. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (4), 760–762. <https://doi.org/10.1002/anie.200905632>.
- (109) Gary, D. C.; Cossairt, B. M. Role of Acid in Precursor Conversion during InP Quantum Dot Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (12), 2463–2469. <https://doi.org/10.1021/cm401289j>.
- (110) Angelé, L.; Dreyfuss, S.; Dubertret, B.; Mézailles, N. Synthesis of Monodisperse InP Quantum Dots: Use of an Acid-Free Indium Carboxylate Precursor. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (4), 2271–2278. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03117>.
- (111) Tessier, M. D.; De Nolf, K.; Dupont, D.; Sinnaeve, D.; De Roo, J.; Hens, Z. Aminophosphines: A Double Role in the Synthesis of Colloidal Indium Phosphide Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (18), 5923–5929. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01254>.
- (112) Buffard, A.; Dreyfuss, S.; Nadal, B.; Heuclin, H.; Xu, X.; Patriarche, G.; Mézailles, N.; Dubertret, B. Mechanistic Insight and Optimization of InP Nanocrystals Synthesized with Aminophosphines. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (16), 5925–5934. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02456>.
- (113) Xu, S.; Ziegler, J.; Nann, T. Rapid Synthesis of Highly Luminescent InP and InP/ZnS Nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (23), 2653–2656. <https://doi.org/10.1039/b803263g>.
- (114) Pietra, F.; De Trizio, L.; Hoekstra, A. W.; Renaud, N.; Prato, M.; Grozema, F. C.; Baesjou, P. J.; Koole, R.; Manna, L.; Houtepen, A. J. Tuning the Lattice Parameter of In_xZn_yP for Highly Luminescent Lattice-Matched Core/Shell Quantum Dots. *ACS Nano* **2016**, *10* (4), 4754–4762. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b01266>.
- (115) Kirkwood, N.; De Backer, A.; Altantzis, T.; Winckelmans, N.; Longo, A.; Antolinez, F. V.; Rabouw, F. T.; De Trizio, L.; Geuchies, J. J.; Mulder, J. T.; Renaud, N.; Bals, S.; Manna, L.; Houtepen, A. J. Locating and Controlling the Zn Content in In(Zn)P Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (1), 557–565. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04407>.
- (116) Williams, N. E.; Gosztola, D. J.; Wang, L.; Sun, C.; Janke, E. M.; She, C.; Talapin, D. V.; Schaller, R. D.; Engel, G. S.; Lee, B.; Zhrebetsky, D.; Hudson, M. H. Origin of Broad Emission Spectra in InP Quantum Dots: Contributions from Structural and Electronic Disorder. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (46), 15791–15803. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08753>.
- (117) Tomaselli, M.; Yarger, J. L.; Bruchez, M.; Havlin, R. H.; De Graw, D.; Pines, A.; Alivisatos, A. P. NMR Study of InP Quantum Dots: Surface Structure and Size Effects. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (18), 8861–8864. <https://doi.org/10.1063/1.478858>.
- (118) Hens, Z.; Moreels, I.; Martins, J. C. In Situ ¹H NMR Study on the Trioctylphosphine Oxide Capping of Colloidal InP Nanocrystals. *ChemPhysChem* **2005**, *6* (12), 2578–2584. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500182>.
- (119) Virieux, H.; Le Troedec, M.; Cros-Gagneux, A.; Ojo, W.-S.; Delpech, F.; Nayral, C.; Martinez, H.; Chaudret, B. InP/ZnS Nanocrystals: Coupling NMR and XPS for Fine Surface and Interface Description. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (48), 19701–19708. <https://doi.org/10.1021/ja307124m>.
- (120) Hens, Z.; Martins, J. C. A Solution NMR Toolbox for Characterizing the Surface Chemistry of Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (8), 1211–1221. <https://doi.org/10.1021/cm303361s>.
- (121) Tessier, M. D.; Baquero, E. A.; Dupont, D.; Grigel, V.; Bladt, E.; Bals, S.; Coppel, Y.; Hens, Z.; Nayral, C.; Delpech, F. Interfacial Oxidation and Photoluminescence of InP-Based Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (19), 6877–6883.

- <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03117>.
- (122) Anderson, N. C.; Hendricks, M. P.; Choi, J. J.; Owen, J. S. Ligand Exchange and the Stoichiometry of Metal Chalcogenide Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Facile Metal-Carboxylate Displacement and Binding. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (49), 18536–18548. <https://doi.org/10.1021/ja4086758>.
- (123) Anderson, N. C.; Owen, J. S. Soluble, Chloride-Terminated CdSe Nanocrystals: Ligand Exchange Monitored by ¹H and ³¹P NMR Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (1), 69–76. <https://doi.org/10.1021/cm303219a>.
- (124) Fritzing, B.; Moreels, I.; Lommens, P.; Koole, R.; Hens, Z.; Martins, J. C. In Situ Observation of Rapid Ligand Exchange in Colloidal Nanocrystal Suspensions Using Transfer NOE Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (8), 3024–3032. <https://doi.org/10.1021/ja809436y>.
- (125) Baquero, E. A.; Ojo, W. S.; Coppel, Y.; Chaudret, B.; Urbaszek, B.; Nayral, C.; Delpech, F. Identifying Short Surface Ligands on Metal Phosphide Quantum Dots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (26), 17330–17334. <https://doi.org/10.1039/c6cp03564g>.
- (126) De Keukeleere, K.; Coucke, S.; De Canck, E.; Van Der Voort, P.; Delpech, F.; Coppel, Y.; Hens, Z.; Van Driessche, I.; Owen, J. S.; De Roo, J. Stabilization of Colloidal Ti, Zr, and Hf Oxide Nanocrystals by Protonated Tri-n-Octylphosphine Oxide (TOPO) and Its Decomposition Products. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (23), 10233–10242. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04580>.
- (127) Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (2), 468–471. <https://doi.org/10.1021/jp9530562>.
- (128) Ayers, J. E. *Heteroepitaxy of Semiconductors Theory, Growth, and Characterization*; 2007. <https://doi.org/10.1201/9781315221915>.
- (129) Ithurria, S.; Guyot-Sionnest, P.; Mahler, B.; Dubertret, B. Mn²⁺ as a Radial Pressure Gauge in Colloidal Core/Shell Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99* (26), 5–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.265501>.
- (130) Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12567–12575. <https://doi.org/10.1021/ja0363563>.
- (131) Li, L.; Reiss, P. One-Pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (35), 11588–11589. <https://doi.org/10.1021/ja803687e>.
- (132) Manna, L.; Scher, E. C.; Li, L. S.; Alivisatos, A. P. Epitaxial Growth and Photochemical Annealing of Graded CdS/ZnS Shells on Colloidal CdSe Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (24), 7136–7145. <https://doi.org/10.1021/ja025946i>.
- (133) Reiss, P.; Carayon, S.; Bleuse, J.; Pron, A. Low Polydispersity Core/Shell Nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS Type: Preparation and Optical Studies. *Synth. Met.* **2003**, *139* (3), 649–652. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(03\)00335-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(03)00335-7).
- (134) Wei, S.; Liu, Y.; Ma, M.; Wu, Y.; Huang, L.; Pan, D. Thin-Shell CdSe/ZnCdS Core/Shell Quantum Dots and Their Electroluminescent Device Application. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (41), 11104–11110. <https://doi.org/10.1039/C8TC03906B>.
- (135) Kim, M. R.; Chung, J. H.; Lee, M.; Lee, S.; Jang, D. J. Fabrication, Spectroscopy, and Dynamics of Highly Luminescent Core-Shell InP@ZnSe Quantum Dots. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350*

- (1), 5–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.06.037>.
- (136) Dupont, D.; Tessier, M. D.; Smet, P. F.; Hens, Z. Indium Phosphide-Based Quantum Dots with Shell-Enhanced Absorption for Luminescent Down-Conversion. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (29), 1–6. <https://doi.org/10.1002/adma.201700686>.
- (137) Reid, K. R.; McBride, J. R.; Freymeyer, N. J.; Thal, L. B.; Rosenthal, S. J.; Freymeyer, N. J.; Thal, L. B.; Reid, K. R.; McBride, J. R. Chemical Structure, Ensemble and Single-Particle Spectroscopy of Thick-Shell InP-ZnSe Quantum Dots. *Nano Lett.* **2017**, *18* (2), 709–716. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03703>.
- (138) Kim, Y.; Ham, S.; Jang, H.; Min, J. H.; Chung, H.; Lee, J.; Kim, D.; Jang, E. Bright and Uniform Green Light Emitting InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots for Wide Color Gamut Displays. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (3), 1496–1504. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02063>.
- (139) Hahm, D.; Chang, J. H.; Jeong, B. G.; Park, P.; Kim, J.; Lee, S.; Choi, J.; Kim, W. D.; Rhee, S.; Lim, J.; Lee, D. C.; Lee, C.; Char, K.; Bae, W. K. Design Principle for Bright, Robust, and Color-Pure InP/ZnSe x S $1-x$ /ZnS Heterostructures. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (9), 3476–3484. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00740>.
- (140) Jo, J.-H.; Kim, J.-H.; Lee, K.-H.; Han, C.-Y.; Jang, E.-P.; Do, Y. R.; Yang, H. High-Efficiency Red Electroluminescent Device Based on Multishelled InP Quantum Dots. *Opt. Lett.* **2016**, *41* (17), 3984. <https://doi.org/10.1364/OL.41.003984>.
- (141) Han, C. Y.; Jo, J. H.; Yang, H. Towards the Fluorescence Retention and Colloidal Stability of InP Quantum Dots through Surface Treatment with Zirconium Propoxide. *J. Inf. Disp.* **2018**, *19* (3), 143–149. <https://doi.org/10.1080/15980316.2018.1498810>.
- (142) Liu, P.; Lou, Y.; Ding, S.; Zhang, W.; Wu, Z.; Yang, H.; Xu, B.; Wang, K.; Sun, X. W. Green InP/ZnSeS/ZnS Core Multi-Shelled Quantum Dots Synthesized with Aminophosphine for Effective Display Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2008453.
- (143) Jo, J.-H.; Jo, D.-Y.; Lee, S.-H.; Yoon, S.-Y.; Lim, H.-B.; Lee, B.-J.; Do, Y. R.; Yang, H. InP-Based Quantum Dots Having an InP Core, Composition-Gradient ZnSeS Inner Shell, and ZnS Outer Shell with Sharp, Bright Emissivity, and Blue Absorptivity for Display Devices. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3* (2), 1972–1980. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00008>.
- (144) Byun, H. J.; Lee, J. C.; Yang, H. Solvothermal Synthesis of InP Quantum Dots and Their Enhanced Luminescent Efficiency by Post-Synthetic Treatments. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *355* (1), 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.013>.
- (145) Mushonga, P.; Onani, M. O.; Madiehe, A. M.; Meyer, M. One-Pot Synthesis and Characterization of InP/ZnSe Semiconductor Nanocrystals. *Mater. Lett.* **2013**, *95*, 37–39. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.102>.
- (146) Protière, M.; Reiss, P. Amine-Induced Growth of an In₂O₃ Shell on Colloidal InP Nanocrystals. *Chem. Commun.* **2007**, No. 23, 2417–2419. <https://doi.org/10.1039/b701092c>.
- (147) Miéié, O. I.; Smith, B. B.; Nozik, A. J. Core-Shell Quantum Dots of Lattice-Matched ZnCdSe₂shells on InP Cores: Experiment and Theory. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (51), 12149–12156. <https://doi.org/10.1021/jp0021502>.
- (148) Park, J.; Kim, S.; Kim, S.; Yu, S. T.; Lee, B.; Kim, S. W. Fabrication of Highly Luminescent InP/Cd and InP/CdS Quantum Dots. *J. Lumin.* **2010**, *130* (10), 1825–1828. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.04.017>.
- (149) Kim, S.; Park, J.; Kim, S.; Jung, W.; Sung, J.; Kim, S. W. The Effects of Staggered Bandgap in the InP/CdSe and CdSe/InP Core/Shell Quantum Dots. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346* (2), 347–351. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.030>.

- (150) Kim, S.; Kim, T.; Kang, M.; Kwak, S. K.; Yoo, T. W.; Park, L. S.; Yang, I.; Hwang, S.; Lee, J. E.; Kim, S. K.; Kim, S. W. Highly Luminescent InP/GaP/ZnS Nanocrystals and Their Application to White Light-Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (8), 3804–3809. <https://doi.org/10.1021/ja210211z>.
- (151) Park, J. P.; Lee, J. J.; Kim, S. W. Highly Luminescent InP/GaP/ZnS QDs Emitting in the Entire Color Range via a Heating up Process. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (July), 2–7. <https://doi.org/10.1038/srep30094>.
- (152) De, C. K.; Routh, T.; Roy, D.; Mandal, S.; Mandal, P. K. Highly Photoluminescent InP Based Core Alloy Shell QDs from Air-Stable Precursors: Excitation Wavelength Dependent Photoluminescence Quantum Yield, Photoluminescence Decay Dynamics, and Single Particle Blinking Dynamics. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (1), 964–973. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11327>.
- (153) Cao, F.; Wang, S.; Wang, F.; Wu, Q.; Zhao, D.; Yang, X. A Layer-by-Layer Growth Strategy for Large-Size InP/ZnSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots Enabling High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (21), 8002–8007. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03671>.
- (154) Li, Y.; Hou, X.; Dai, X.; Yao, Z.; Lv, L.; Jin, Y.; Peng, X. Stoichiometry-Controlled InP-Based Quantum Dots: Synthesis, Photoluminescence, and Electroluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (16), 6448–6452. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12908>.
- (155) Wang, H. C.; Zhang, H.; Chen, H. Y.; Yeh, H. C.; Tseng, M. R.; Chung, R. J.; Chen, S.; Liu, R. S. Cadmium-Free InP/ZnSeS/ZnS Heterostructure-Based Quantum Dot Light-Emitting Diodes with a ZnMgO Electron Transport Layer and a Brightness of Over 10 000 Cd M⁻². *Small* **2017**, *13* (13), 1–7. <https://doi.org/10.1002/sml.201603962>.
- (156) Kim, K. H.; Jo, J. H.; Jo, D. Y.; Han, C. Y.; Yoon, S. Y.; Kim, Y.; Kim, Y. H.; Ko, Y. H.; Kim, S. W.; Lee, C.; Yang, H. Cation-Exchange-Derived InGaP Alloy Quantum Dots toward Blue Emissivity. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (8), 3537–3544. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00551>.
- (157) Rafipoor, M.; Dupont, D.; Tornatzky, H.; Tessier, M. D.; Maultzsch, J.; Hens, Z.; Lange, H. Strain Engineering in InP/(Zn,Cd)Se Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (13), 4393–4400. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01789>.
- (158) Biadala, L.; Siebers, B.; Beyazit, Y.; Tessier, M. D.; Dupont, D.; Hens, Z.; Yakovlev, D. R.; Bayer, M. Band-Edge Exciton Fine Structure and Recombination Dynamics in InP/ZnS Colloidal Nanocrystals. *ACS Nano* **2016**, *10* (3), 3356–3364. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07065>.
- (159) Brodu, A.; Ballottin, M. V.; Buhot, J.; Van Harten, E. J.; Dupont, D.; La Porta, A.; Prins, P. T.; Tessier, M. D.; Versteegh, M. A. M.; Zwiller, V.; Bals, S.; Hens, Z.; Rabouw, F. T.; Christianen, P. C. M.; De Mello Donega, C.; Vanmaekelbergh, D. Exciton Fine Structure and Lattice Dynamics in InP/ZnSe Core/Shell Quantum Dots. *ACS Photonics* **2018**, *5* (8), 3353–3362. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00615>.
- (160) Brodu, A.; Chandrasekaran, V.; Scarpelli, L.; Buhot, J.; Masia, F.; Ballottin, M. V.; Severijnen, M.; Tessier, M. D.; Dupont, D.; Rabouw, F. T.; Christianen, P. C. M.; de Mello Donega, C.; Vanmaekelbergh, D.; Langbein, W.; Hens, Z. Fine Structure of Nearly Isotropic Bright Excitons in InP/ZnSe Colloidal Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 5468–5475. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b01824>.
- (161) Doty, R. C.; Tshikhudo, T. R.; Brust, M.; Fernig, D. G. Extremely Stable Water-Soluble Ag Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (18), 4630–4635. <https://doi.org/10.1021/cm0508017>.
- (162) Pellegrino, T.; Manna, L.; Kudera, S.; Liedl, T.; Koktysh, D.; Rogach, A. L.; Keller, S.; Rädler,

- J.; Natile, G.; Parak, W. J. Hydrophobic Nanocrystals Coated with an Amphiphilic Polymer Shell: A General Route to Water Soluble Nanocrystals. *Nano Lett.* **2004**, *4* (4), 703–707. <https://doi.org/10.1021/nl035172j>.
- (163) Nag, A.; Kovalenko, M. V.; Lee, J. S.; Liu, W.; Spokoyny, B.; Talapin, D. V. Metal-Free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S²⁻, HS⁻, Se²⁻, HSe⁻, Te²⁻, HTe⁻, TeS₃²⁻, OH⁻, and NH₂-as Surface Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (27), 10612–10620. <https://doi.org/10.1021/ja2029415>.
- (164) Tamang, S.; Beaune, G.; Texier, I.; Reiss, P. Aqueous Phase Transfer of InP/ZnS Nanocrystals Conserving Fluorescence and High Colloidal Stability. *ACS Nano* **2011**, *5* (12), 9392–9402. <https://doi.org/10.1021/nn203598c>.
- (165) Boles, M. A.; Ling, D.; Hyeon, T.; Talapin, D. V. Erratum: The Surface Science of Nanocrystals (Nature Materials (2016) 15 (141-153)). *Nat. Mater.* **2016**, *15* (3), 364. <https://doi.org/10.1038/nmat4578>.
- (166) Pong, B. K.; Trout, B. L.; Lee, J. Y. Modified Ligand-Exchange for Efficient Solubilization of CdSe/ZnS Quantum Dots in Water: A Procedure Guided by Computational Studies. *Langmuir* **2008**, *24* (10), 5270–5276. <https://doi.org/10.1021/la703431j>.
- (167) Tamang, S.; Beaune, G.; Poillot, C.; De Waard, M.; Texier-Nogues, I.; Reiss, P. Compact and Highly Stable Quantum Dots through Optimized Aqueous Phase Transfer. *Colloid. Quantum Dots/Nanocrystals Biomed. Appl. VI* **2011**, *7909* (January 2014), 79091B. <https://doi.org/10.1117/12.873805>.
- (168) Jin, H.; Choi, S.; Xing, G.; Lee, J. H.; Kwon, Y.; Chong, W. K.; Sum, T. C.; Jang, H. M.; Kim, S. SnS₄⁴⁻, SbS₄³⁻, and AsS₃³⁻- Metal Chalcogenide Surface Ligands: Couplings to Quantum Dots, Electron Transfers, and All-Inorganic Multilayered Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (43), 13827–13835. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b05787>.
- (169) Kovalenko, M. V.; Scheele, M.; Talapin, D. V. Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands. *Science* (80-.). **2009**, *324* (5933), 1417–1420. <https://doi.org/10.1126/science.1170524>.
- (170) Choi, J.; Choi, W.; Jeon, D. Y. Ligand-Exchange-Ready CuInS₂/ZnS Quantum Dots via Surface-Ligand Composition Control for Film-Type Display Devices. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (9), 5504–5511. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01085>.
- (171) Cho, S.; Jung, S.; Jeong, S.; Bang, J.; Park, J.; Park, Y.; Kim, S. Strategy for Synthesizing Quantum Dot-Layered Double Hydroxide Nanocomposites and Their Enhanced Photoluminescence and Photostability. *Langmuir* **2013**, *29* (1), 441–447. <https://doi.org/10.1021/la303812y>.
- (172) Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Ung, T. Silica Encapsulation of Quantum Dots and Metal Clusters. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (6), 1259–1270. <https://doi.org/10.1039/b000136h>.
- (173) Correa-Duarte, M. A.; Giersig, M.; Liz-Marzán, L. M. Stabilization of CdS Semiconductor Nanoparticles against Photodegradation by a Silica Coating Procedure. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286* (5–6), 497–501. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00012-8).
- (174) Yang, Y.; Gao, M. Preparation of Fluorescent SiO₂ Particles with Single CdTe Nanocrystal Cores by the Reverse Microemulsion Method. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (19), 2354–2357. <https://doi.org/10.1002/adma.200500403>.
- (175) Ji, B.; Giovanelli, E.; Habert, B.; Spinicelli, P.; Nasilowski, M.; Xu, X.; Lequeux, N.; Hugonin, J. P.; Marquier, F.; Greffet, J. J.; Dubertret, B. Non-Blinking Quantum Dot with a Plasmonic Nanoshell Resonator. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (2), 170–175. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.298>.

- (176) Li, C.; Hosokawa, C.; Suzuki, M.; Taguchi, T.; Murase, N. Preparation and Biomedical Applications of Bright Robust Silica Nanocapsules with Multiple Incorporated InP/ZnS Quantum Dots. *New J. Chem.* **2018**, *42* (23), 18951–18960. <https://doi.org/10.1039/c8nj02465k>.
- (177) Cho, S.; Kwag, J.; Jeong, S.; Baek, Y.; Kim, S. Highly Fluorescent and Stable Quantum Dot-Polymer-Layered Double Hydroxide Composites. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (7), 1071–1077. <https://doi.org/10.1021/cm3040505>.
- (178) Cho, S.; Hong, S. C.; Kim, S. Quantum Dot-Layered Double Hydroxide Composites for near-Infrared Emitting Codes. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (3), 450–457. <https://doi.org/10.1039/c3tc31699h>.
- (179) Liang, R.; Yan, D.; Tian, R.; Yu, X.; Shi, W.; Li, C.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. Quantum Dots-Based Flexible Films and Their Application as the Phosphor in White Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (8), 2595–2600. <https://doi.org/10.1021/cm404218y>.
- (180) Sohail Haroone, M.; Li, L.; Ahmad, A.; Huang, Y.; Ma, R.; Zhang, P.; Hu, Y.; Muhammad Kaleem, Q.; Lu, J. Luminous Composite Ultrathin Films of CdTe Quantum Dots/Silk Fibroin Co-Assembled with Layered Doubled Hydroxide: Enhanced Photoluminescence and Biosensor Application. *J. Mater.* **2018**, *4* (2), 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.05.002>.
- (181) Serrano, I. C.; Stoica, G.; Palomares, E. Increasing Cell Viability Using Cd-Free-InP/ZnS@silica@layered Double Hydroxide-Materials for Biological Labeling. *RSC Adv.* **2016**, *6* (37), 31210–31213. <https://doi.org/10.1039/c6ra02497a>.
- (182) Aguilera-Sigalat, J.; Bradshaw, D. Synthesis and Applications of Metal-Organic Framework-Quantum Dot (QD at MOF) Composites. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 267–291. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.08.004>.
- (183) Buso, D.; Jasieniak, J.; Lay, M. D. H. H.; Schiavuta, P.; Scopece, P.; Laird, J.; Amenitsch, H.; Hill, A. J.; Falcaro, P. Highly Luminescent Metal-Organic Frameworks Through Quantum Dot Doping. *Small* **2012**, *8* (1), 80–88. <https://doi.org/10.1002/sml.201100710>.
- (184) Park, N.; Monahan, M.; Ritchhart, A.; Friedfeld, M. R.; Cossairt, B. M. Synthesis of In₃₇P₂₀(O₂CR)₅₁ Clusters and Their Conversion to InP Quantum Dots. *J. Vis. Exp.* **2019**, *20* (147), 1–8. <https://doi.org/10.3791/59425>.
- (185) Gary, D. C.; Flowers, S. E.; Kaminsky, W.; Petrone, A.; Li, X.; Cossairt, B. M. Single-Crystal and Electronic Structure of a 1.3 Nm Indium Phosphide Nanocluster. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (5), 1510–1513. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13214>.

II

Synthèse de quantum dots de phosphure d'indium à partir d'aminophosphines

II. Synthèse de quantum dots de phosphure d'indium à partir d'aminophosphines	77
II.1. Introduction.....	81
II.2. Reproduction de l'état de l'art.....	82
II.3. Variations des paramètres de synthèse : essais préliminaires.....	86
II.3.1. Influence de la nature du milieu réactionnel.....	86
II.3.2. Variation des rapports P/In, ZnCl ₂ /InCl ₃ et ZnI ₂ /InCl ₃	87
<i>Influence de la quantité de P(DEA)₃</i>	87
<i>Influence de la quantité de chlorure de zinc</i>	88
<i>Influence de la nature du sel de zinc</i>	89
II.3.3. Utilisation d'agents réducteurs	91
II.4. Influence de la nature des aminophosphines utilisées.....	93
II.4.1. Aminophosphines de type P(NR ₂) ₃	93
<i>Synthèse des aminophosphines classiques</i>	94
<i>Utilisation des aminophosphines classiques pour la synthèse de QDs InP</i>	95
II.4.2. Aminophosphines cycliques	97
<i>Synthèse des aminophosphines cycliques</i>	97
<i>Utilisation des aminophosphines cycliques pour la synthèse de QDs InP</i>	101
II.5. Utilisation de diamines.....	107
II.5.1. Paramètres influençant la synthèse des QDs InP	108
II.5.2. Etude mécanistique	114
II.5.3. Observation de la fluorescence	123
II.6. Conclusion	125
II.7. Références	127

II.1. Introduction

Comme cela a été mis en exergue dans le premier chapitre, les QDs III-V et notamment le phosphore d'indium représentent une alternative très intéressante à leurs homologues à base de cadmium, pour des applications comme l'éclairage ou l'affichage. La communauté scientifique porte, depuis les années 90, une attention croissante aux QDs InP. Cependant, la maîtrise de la synthèse de ces QDs demeure encore aujourd'hui mal comprise et, de ce fait, l'optimisation de leur synthèse reste un travail à approfondir.

Les synthèses à partir de la tris-(triméthylsilyl)phosphine $P(\text{TMS})_3$ sont les plus décrites dans la littérature. Cependant, ce précurseur est pyrophorique et très réactif, et sa synthèse est dangereuse. En effet, classiquement, elle est synthétisée à partir de phosphore rouge combiné à du naphthalène, du sodium métallique et du chlorure de triméthylsilyle (TMSCl). La synthèse globale nécessite près d'une semaine et représente un coût de production élevé. De plus, toute présence d'eau pendant et après la synthèse aboutirait à la production de phosphane (PH_3),^{1,2} qui est un gaz extrêmement toxique. Aussi, il convient d'utiliser une alternative moins dangereuse et moins coûteuse pouvant permettre un développement industriel.

Peu avant le début de ce travail de thèse, deux articles rédigés par le même groupe de chercheurs de l'université de Gand sont parus. Le premier présente les aminophosphines comme étant des précurseurs de phosphore permettant la synthèse de QDs InP.³ Les auteurs décrivent l'association de sels de zinc et d'indium avec de la tris-(diéthylamino)phosphine ($P(\text{DEA})_3$) pour contrôler la taille des QDs InP, qui, une fois couverts d'une coquille de ZnS, émettent de la fluorescence avec des longueurs d'onde d'émission couvrant la gamme de 515 à 625 nm. Le deuxième article quant à lui met en évidence le mécanisme réactionnel sous-jacent, mettant en jeu l'utilisation de la $P(\text{DEA})_3$ et d'halogénures d'indium et de zinc (voir **Chapitre I**).⁴ Cet article permet une compréhension fine des mécanismes chimiques impliqués dans la synthèse de QDs InP. Ces deux études présentent un travail fondamental nécessaire à la compréhension des mécanismes réactionnels avant d'entreprendre la synthèse de QDs InP.

Dans ce chapitre, la synthèse de nanocristaux (NCx) InP à partir d'aminophosphines sera traitée. Dans un premier temps, nous avons repris des travaux existants afin de mettre au point un montage réactionnel optimisé conduisant à l'obtention de QDs InP présentant de bonnes qualités structurales et optiques. Les premières expérimentations ont donc consisté à reproduire les synthèses présentées dans ces articles en préparant de manière reproductible des QDs InP. Dans un second temps, l'étude de l'influence de différents paramètres de synthèse sera présentée. Quelques paramètres comme les rapports molaires P/In , $\text{ZnX}_2/\text{InX}_3$ ($X = \text{Cl}$ ou I), mais aussi le rôle du solvant et l'utilisation d'agents réducteurs seront étudiés. Enfin, une étude approfondie et la présentation d'une méthode alternative permettant d'obtenir des QDs de taille contrôlée seront abordées. Dans cette dernière partie, deux types

d'aminophosphines seront au centre de l'étude : les aminophosphines de type $P(NR_2)_3$ et les aminophosphines cycliques. Enfin, l'ajout de diamines inhibitrices au cours de la réaction de formation de QDs InP sera considéré et son grand potentiel pour le contrôle de la taille finale des QDs sera mis en évidence.

II.2. Reproduction de l'état de l'art

Comme expliqué dans la **section II.1**, les travaux sur lesquels nous nous sommes appuyés afin de mettre au point la synthèse au laboratoire sont ceux de Tessier *et al.*,³ ils décrivent la méthode dite d'injection à chaud (de l'anglais « hot-injection » - notée HI) pour la synthèse des QDs InP. Avant la synthèse, le solvant (l'oléylamine – notée OLAm) est dégazé deux heures sous vide dynamique à 130 °C afin d'éliminer toute trace d'oxygène et d'humidité. Ce solvant est ensuite stocké sur tamis 3 et 4 Å en boîte à gants (notée BâG). Pour la synthèse HI des QDs InP, en boîte à gants, du chlorure d'indium (0,45 mmol, 1 éq.) et du chlorure de zinc (2,25 mmol, 5 éq.) sont dissous dans 5 mL d'OLAm dans un ballon tricol de 50 mL. Le ballon est ensuite sorti de la BâG puis connecté à une rampe à vide et placé sous vide dynamique à 120 °C pendant une heure, permettant ainsi, d'une part l'élimination des contaminations pouvant avoir lieu lors des différentes manipulations du ballon (mise sous vide, connexion à la rampe...) et d'autre part la dissolution des sels par l'OLAm. Une fois les sels dissous, le milieu est chauffé à 180 °C et la $P(DEA)_3$ (1,8 mmol, 4 éq.) est ajoutée rapidement. Immédiatement après l'injection, les étapes de nucléation/croissance ont lieu et les QDs sont laissés à 180 °C pendant 20 minutes. La température est ensuite rapidement abaissée (bain d'eau froide) et les QDs sont purifiés par précipitation/redispersion dans un mélange chloroforme/EtOH, et finalement dispersés dans 10 mL de chloroforme puis stockés au réfrigérateur (≈ 8 °C) dans le noir.

Comme évoqué à la **section II.1**, la priorité initiale était la construction et l'optimisation du montage de synthèse. Ceci a été réalisé en répétant le protocole décrit ci-dessus en faisant varier un paramètre réactionnel à la fois. La **figure 57a** montre le premier montage réactionnel utilisé. A partir de là plusieurs problèmes ont été mis en évidence :

- Une rampe Ar/vide permettant de passer directement de l'un à l'autre rapidement est d'une importance cruciale afin de ne pas laisser d'humidité atteindre le milieu réactionnel,
- Une pompe à palettes et non à membranes, permettant d'obtenir un vide de l'ordre de 0,1 mbar dans le ballon de réaction est nécessaire à l'étape de dégazage afin d'éliminer les dernières traces d'eau et d'oxygène éventuellement présentes dans le milieu,
- Une agitation continue et non asservie au contrôleur de température est nécessaire afin d'obtenir une température la plus précise (peu de dépassement de la température de consigne) et homogène possible dans le ballon de réaction,
- Le dégazage de l'oléylamine nécessite les mêmes exigences que celles décrites dans les trois points mentionnés ci-dessus.

Par la suite, le montage a été amélioré (**Figure 57b**) en résolvant les problèmes listés précédemment, permettant ainsi d'obtenir un montage conduisant à une synthèse de QDs la plus reproductible possible.

Le mélange chloroforme/EtOH a lui aussi été optimisé afin de permettre l'obtention de QDs présentant la distribution de taille la plus faible possible et la stabilité colloïdale la meilleure possible. Nous pouvons souligner que peu d'informations à ce sujet sont disponibles dans la littérature. Un rapport volumique 1/3 a été identifié comme étant le meilleur compromis et sera, sauf indications contraires, utilisé dans toutes les prochaines expérimentations décrites.

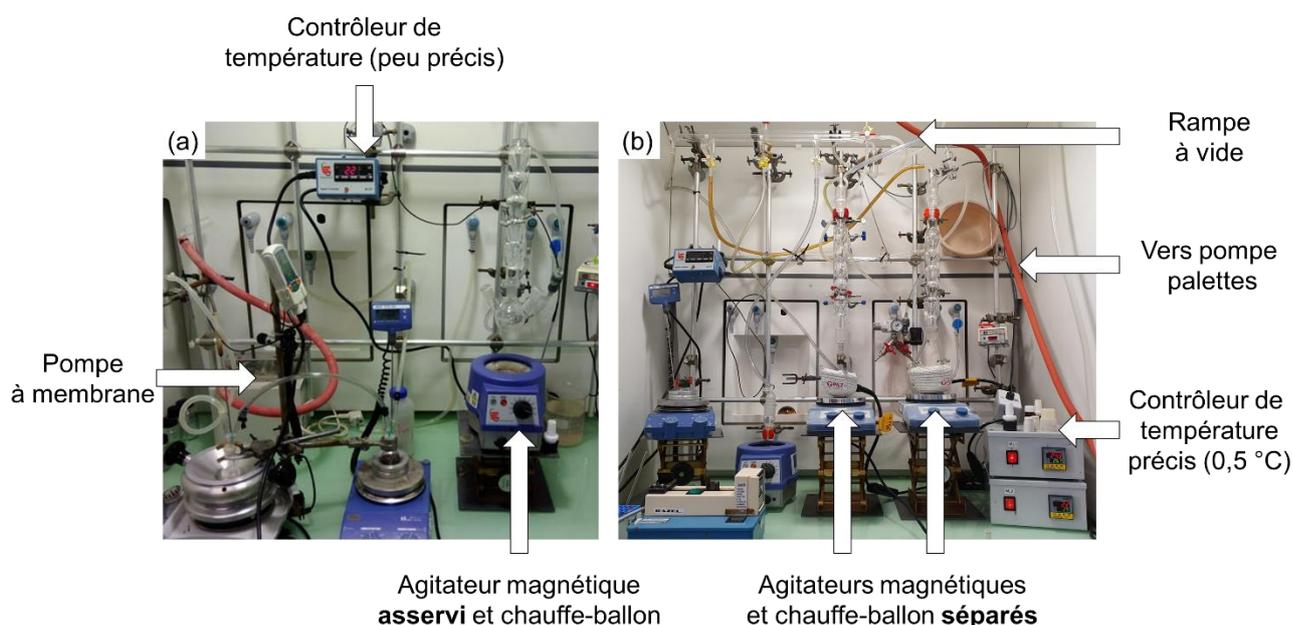


Figure 57 : Photographies du montage réactionnel a) avant et b) après optimisation.

Une fois le montage optimisé, les QDs InP synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie UV-Visible dans un premier temps (**Figure 58a**). Le spectre UV-Visible enregistré présente une transition excitonique à 574 nm. Par ailleurs, une étude de RMN du phosphore en phase solide (rotation à l'angle magique, notée RMN-MAS ^{31}P) a été menée pour déterminer l'état d'oxydation des éléments chimiques constituant les QDs. Le spectre RMN (**Figure 58b**) présente peu de signal dans la zone proche de 0 ppm, caractéristique des espèces phosphorées oxydées (p. ex. contenant des liaisons P=O) ce qui signifie que l'échantillon est peu oxydé. Ceci est confirmé par la présence, à -200 ppm, d'une bande large (couplage ^{31}P - ^{115}In) caractéristique d'un environnement In_4P dans l'échantillon. ^{5,6}

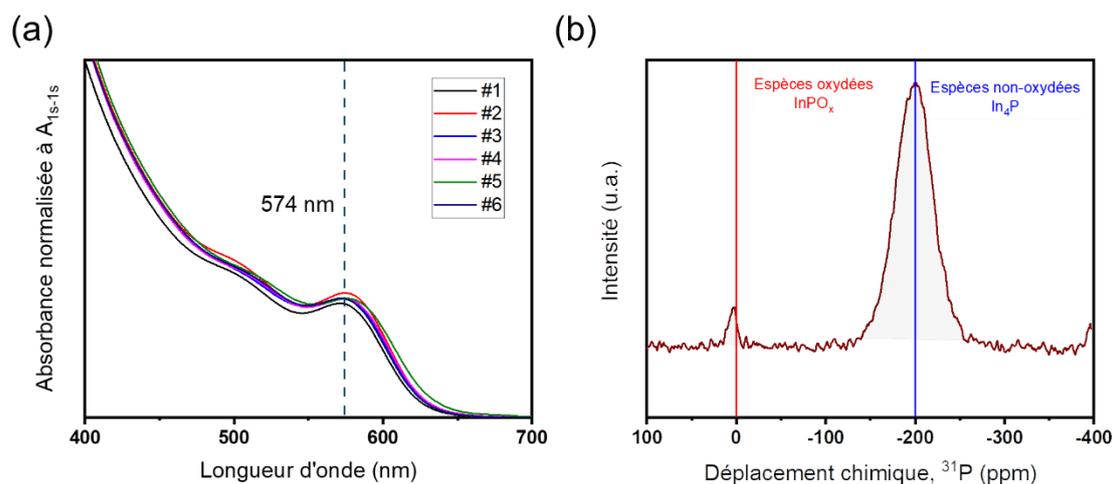


Figure 58 : a) Spectres UV-Visible normalisés $\dagger\dagger\dagger$ d'une série d'échantillons de QDs InP en suspension dans le chloroforme et b) spectre RMN-MAS ^{31}P d'une poudre de QDs InP (vitesse de rotation 14 kHz).

Les QDs présentent un taux d'oxydation estimé à 2 % (calculé par le rapport entre l'aire intégrée sous le pic centré à -200 ppm sur la somme de l'aire intégrée des deux pics identifiés sur la **figure 58b**), cette dernière provient certainement de l'exposition à l'air lors de la préparation des échantillons et de leur analyse.

La microscopie électronique en transmission est une méthode d'analyse nécessaire afin de caractériser de façon complète les QDs synthétisés. Cependant l'appareil disponible à Clermont-Ferrand n'est pas prévu pour l'observation de structure avec des dimensions de l'ordre du ou de la dizaine de nanomètre. Par conséquent, les QDs ont été analysés par microscopie en champ sombre (STEM-HAADF) grâce à l'aide du Dr. Hanako Okuno, microscopiste au CEA-INAC à Grenoble. Dans un premier temps, les analyses ont été effectuées *via* l'appel à projet METSA puis dans le cadre d'une collaboration entre nos deux laboratoires. La plupart de ces expérimentations ont été réalisées par le Dr. Okuno (CEA Grenoble), mais j'ai eu l'opportunité d'en réaliser certaines sous son contrôle lors d'un séjour à Grenoble. Je suis également intervenu sur l'interprétation des clichés en collaboration avec elle.

Les premiers échantillons analysés ont été préparés par une technique classique : quelques gouttes de suspension très diluée de QDs sont déposées sur une grille « lacey carbon supported copper grid », puis mises à sécher à l'étuve quelques minutes. Les clichés obtenus (**Figure 59a**) ne sont pas bien résolus et montrent d'importants agrégats, ne permettant d'extraire aucune information que ce soit sur la taille ou sur la forme des QDs. Les spectres UV-Visible (**Figure 60**) de ces mêmes échantillons présentent toutefois des transitions excitoniques cohérentes avec celles observées dans la littérature.^{3,7}

$\dagger\dagger\dagger$ A_{1s-1s} : valeur de l'absorbance prise à la longueur d'onde de la transition excitonique.

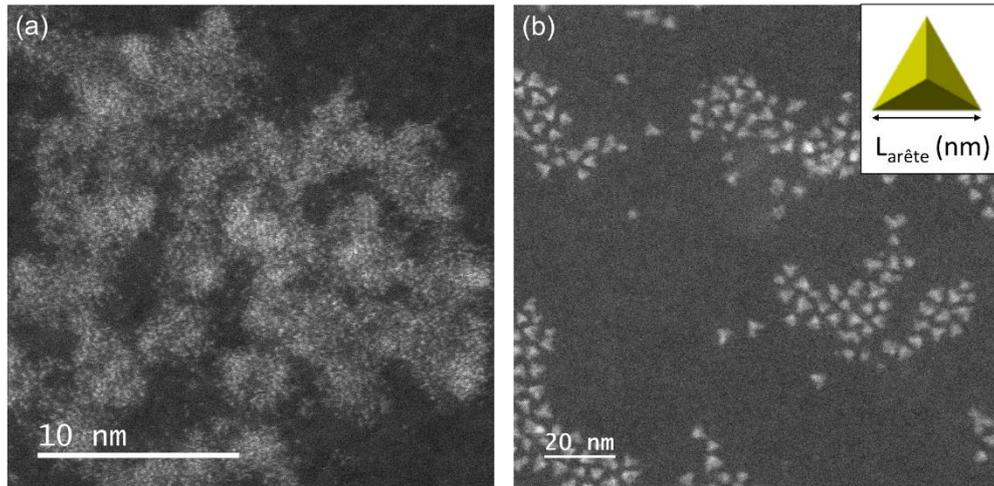


Figure 59 : Clichés STEM-HAADF de QDs InP obtenus a) après séchage à l'étuve sous air et b) séchage sous vide à température ambiante.

La mauvaise qualité de l'analyse microscopique est attribuée à une mauvaise préparation de l'échantillon. En raison de la grande sensibilité des QDs InP à leur environnement, le fait de les chauffer sous air a pu les oxyder et les agréger. Par conséquent, la procédure de préparation a été modifiée : les QDs sont déposés sur la grille à partir d'une suspension très diluée puis séchés à **température ambiante sous vide dynamique**. Comme le montre la **figure 59b**, les images obtenues sont de bien meilleure qualité et permettent de déterminer la taille et la forme des QDs. Une couche floue est observée et semble être due à la présence d'oxyde à la surface des QDs, probablement formée lors de la précipitation et de la manipulation de ces derniers.

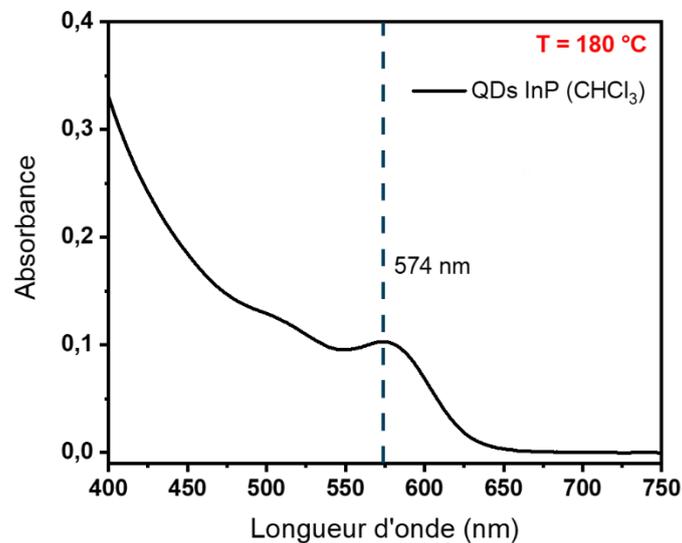


Figure 60 : Spectre UV-Visible de QDs InP en suspension dans le chloroforme.

A la suite de ces optimisations, cruciales afin de lancer le projet sur de bonnes bases, le principal objet de travail fut de contrôler la taille des QDs InP synthétisés afin de les rendre compatibles avec les applications visées (éclairage et/ou affichage) et les techniques de mises en forme envisagées. Les prochaines parties de ce chapitre sont consacrées à cet objectif.

II.3. Variations des paramètres de synthèse : essais préliminaires

Dans un premier temps, de rapides études sur l'influence de la nature du milieu réactionnel et de la variation de paramètres de réaction ont été menées. Dans un second temps, l'utilisation d'agents réducteurs a été envisagée. Toutes les manipulations décrites dans cette partie sont effectuées avec une température d'injection du précurseur de phosphore de 180 °C.

II.3.1. Influence de la nature du milieu réactionnel

Lors de l'utilisation de l'octadécène (ODE), une étude complète publiée en 2019 par le groupe de J. De Roo montre l'apparition de NCx de poly(ODE) ne pouvant être séparés des nanocristaux (CdS, CuInS₂, ZnS :Mn/ZnS, TiO₂ ou Fe₃O₄) par les techniques de purification classiquement utilisées. Grâce à l'absence de double liaisons, empêchant de ce fait toute polymérisation, ainsi que le haut point d'ébullition ($T_{eb} = 287$ °C), l'hexadécane est un substitut de choix à l'ODE.⁸

De manière similaire, nous avons étudié différentes amines primaires saturées comme l'octadécylamine (ODA) et l'undécylamine (UDA) en tant que substitués à l'OLAm. L'ODA a été sélectionnée pour son haut point d'ébullition ($T_{eb} = 350$ °C), mais présente l'inconvénient d'être solide à température ambiante. L'UDA quant à elle est liquide à température ambiante ce qui facilite sa manipulation, elle présente une température d'ébullition de 240 °C ce qui est suffisamment élevé pour les synthèses d'InP. Comme le montre la **figure 61**, les spectres UV-Visible des échantillons synthétisés avec ces amines se caractérisent par des pics excitoniques similaires. Par conséquent, **pour des questions de facilité de manipulation et de coût, nous garderons l'OLAm comme solvant pour la totalité des manipulations présentées dans la suite de ce mémoire.**

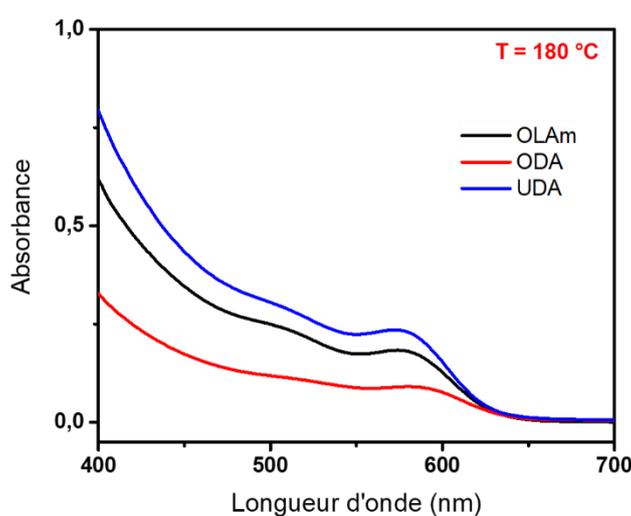


Figure 61 : Spectres UV-Visible de QDs InP synthétisés avec plusieurs solvants (tracé noir : OLA m, tracé rouge ODA et tracé bleu : UDA).

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, l'utilisation d'anions

encombrants, comme les ions iodure, permet de contrôler la taille des QDs InP. En se basant sur l'étude de la synthèse de NCx de matériaux pérovskite proposée par le groupe M. V. Kovalenko,⁹ nous avons entrepris la synthèse de composés de type OLAmHX. L'objectif ici est de contrôler la taille des QDs InP uniquement en ajoutant au solvant (OLAm) de l'OLAmHI (le rapport $\text{InCl}_3/\text{ZnCl}_2$ reste identique à celui décrit dans le protocole de synthèse) celui-ci étant synthétisé à partir d'oléylamine et d'acide iodhydrique (HI 57 %_m dans l'eau) dans de l'éthanol (nous avons travaillé uniquement avec un rapport OLAmHI / In de 1). Comme le montre la **figure 62a**, la transition excitonique se retrouve déplacée vers les courtes longueurs d'onde (de 576 à 560 nm), cependant la largeur du pic excitonique est très importante ce qui signifie que la distribution de taille est grande. De plus, le diffractogramme de rayons X (**Figure 62b**) indique l'obtention d'une structure de type zinc-blende et des pics de diffraction fins pouvant correspondre à la présence d'autres phases parasites que nous n'avons pas pu identifier.

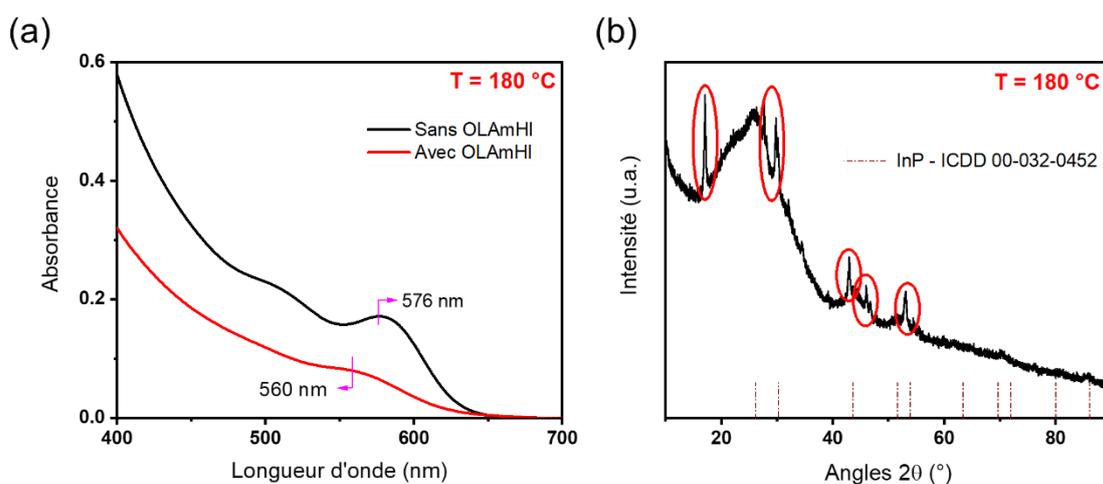


Figure 62 : a) Comparaison entre les spectres UV-Visible d'InP synthétisés avec (rouge) et sans (noir) OLAmHI et b) diffractogramme de rayons X de QDs InP synthétisés avec OLAmHI (la/les phase(s) parasite(s) sont représentées par les cercles rouges).

II.3.2. Variation des rapports P/In, $\text{ZnCl}_2/\text{InCl}_3$ et $\text{ZnI}_2/\text{InCl}_3$

Influence de la quantité de $\text{P}(\text{DEA})_3$

La première piste suivie afin de modifier la taille des QDs a été de faire varier la quantité d'aminophosphine utilisée, c'est-à-dire moduler le ratio P/In à 180 °C. Des quantités allant de 1 à 7 équivalents d'indium (noté eq. / In) ont été testées. Les résultats sont présentés à la **figure 63**. Dans le cas de quantités inférieures ou égale à 4 eq. / In , aucun changement dans la position de la transition excitonique n'est observé, seul le rendement de synthèse diminue, ce qui peut provenir de la faible quantité de phosphore injectée réduisant ainsi le nombre de cristaux formés. Cette expérience permet de confirmer la stœchiométrie de la réaction de formation des QDs InP justifiant l'utilisation de 4 équivalents d'aminophosphine (**Équation 12** – NHR = oléylamine déprotonée et $\text{P}(\text{NHR})_3$ le produit de transamination de $\text{P}(\text{DEA})_3$).



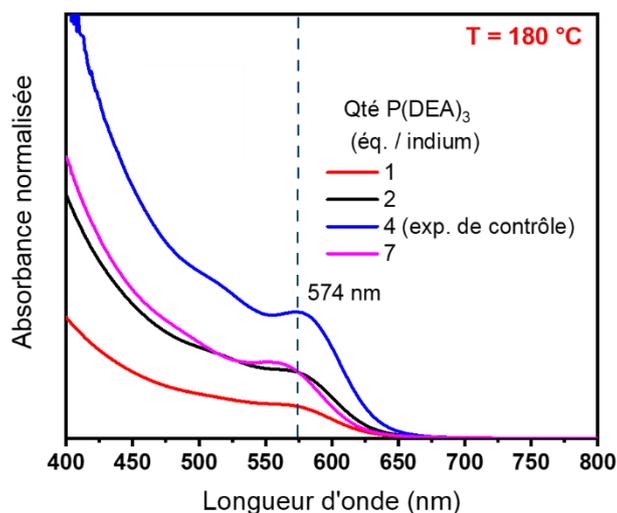


Figure 63 : Spectres UV-Visible normalisés par la masse de l'échantillon utilisé pour l'analyse pour des QDs InP synthétisés avec 1 (rouge), 2 (noir) et 4 (bleu) éq. / In de P(DEA)₃.

Dans le cas de l'utilisation de P(DEA)₃ à 7 éq. / In, la transition excitonique est décalée vers les basses longueurs d'onde (≈ 560 nm) et le rendement de synthèse est inférieur à celui obtenu pour 4 éq. / In. Ce résultat a déjà été observé par Buffard *et al.* et rationalisé en considérant la formation plus favorable d'espèces pontées non réactives (**Figure 32**). Ceci diminue par conséquent la source de phosphore disponible pour la synthèse d'InP et rend compte ainsi les deux effets observés.¹⁰

La variation de la quantité de P(DEA)₃ ne semble pas être une alternative efficace pour permettre le contrôle de la taille des QDs InP. L'influence d'autres constituants du mélange réactionnel comme le sel de zinc utilisé et sa quantité a donc été explorée.

Influence de la quantité de chlorure de zinc

Dans la majorité des synthèses décrites à partir d'aminophosphines, un sel de zinc est utilisé.^{3,10,11} Cet ajout a pour conséquence de modifier la taille et la distribution de taille des QDs InP (voir **Chapitre I**) selon un mécanisme qui reste encore à préciser. Dans un premier temps, seule la quantité de chlorure de zinc (ZnCl₂) est étudiée en observant uniquement son influence sur la structure cristallographique et la position de la transition excitonique (c.-à-d. sur la taille des QDs). L'influence sur la taille des QDs est estimée qualitativement à partir de la position du pic excitonique et la distribution de taille à partir de la demi-largeur à mi-hauteur (notée HWHM) de cette transition.

La quantité de ZnCl₂ a été modulée 0 à 14 éq. / In. Les résultats sont reportés sur la **figure 64**.

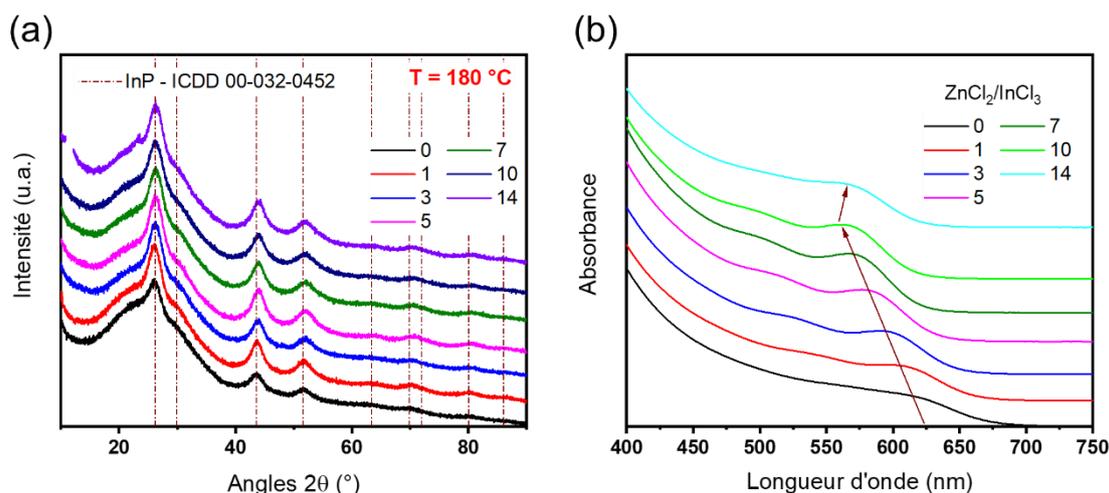


Figure 64 : a) Diffractogrammes des rayons X et b) spectres UV-Visible d'une série de QDs InP synthétisés avec différentes quantités de $ZnCl_2$.

Lorsque la quantité de zinc augmente, un léger décalage vers les hauts angles sur les diffractogrammes de rayons X est observé (**Figure 64a**). Il peut être attribué à l'incorporation de zinc dans la structure d'InP. La présence d'autres phases telles que Zn_3P_2 n'est pas observée, la structure est principalement composée de phosphure d'indium. Jusqu'à 10 éq. / In, la longueur d'onde du pic excitonique est déplacée vers les courtes longueurs d'ondes (**Figure 64b**), ce qui signifie que la taille des NCx InP diminue. Pour 14 éq. / In, la longueur d'onde du pic excitonique augmente légèrement. La distribution de taille quant à elle semble être minimale pour des quantités allant de 3 à 7 éq. / In.

Au terme de cette seconde étude, on constate que la taille peut être difficilement modulée simplement en variant la quantité de $ZnCl_2$ présente dans le milieu. Cette technique ne permet cependant pas un contrôle de la taille et de la distribution de taille suffisant afin de répondre aux objectifs de cette thèse.

Influence de la nature du sel de zinc

Il a été montré par le groupe de Z. Hens que la nature du contre-ion, que ce soit celui de l'indium ou du zinc, autorise un contrôle de la taille des QDs InP.³ En effet, à mesure que la taille du contre-ion augmente, la vitesse de croissance des QDs se réduit, ce qui permet d'obtenir des QDs de petite taille. Nous avons donc réalisé des synthèses en jouant d'une part sur la nature du contre-ion en remplaçant $ZnCl_2$ par ZnI_2 (**Figure 65a**) et sur le ratio $ZnI_2/InCl_3$ (**Figure 65b**). L'évolution des spectres UV-Visible pour ces échantillons permet de mettre en évidence l'effet de la taille du contre-ion de manière non-ambiguë. En effet, la transition excitonique se retrouve déplacée vers les courtes longueurs d'onde pour une substitution de $ZnCl_2$ par de l'iodure de zinc. Ce résultat est cohérent avec ceux présentés dans la littérature.³

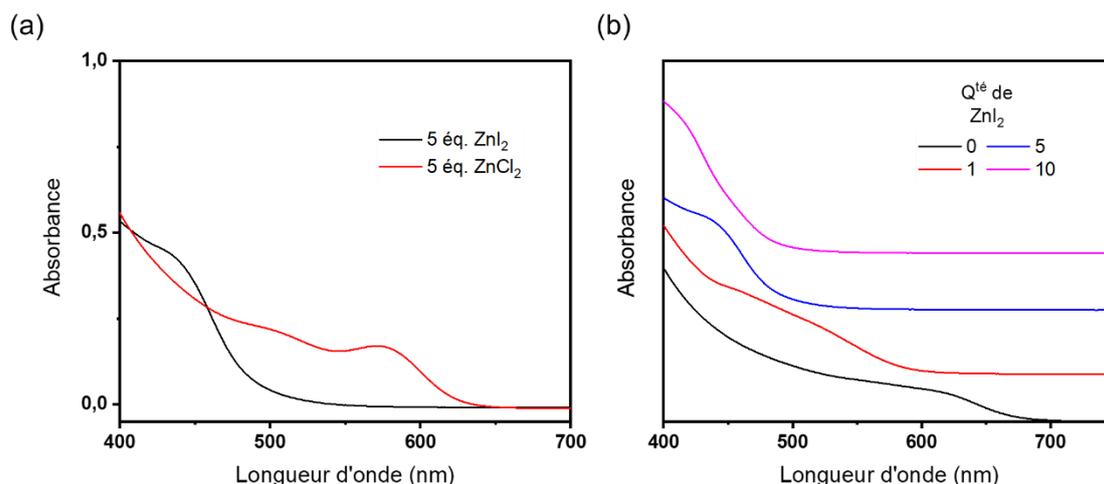


Figure 65 : a) Comparaison entre les spectres UV-Visible de QDs InP synthétisés avec 5 éq. / In de ZnCl₂ (noir) et de ZnI₂ (rouge) et b) évolution des spectres UV-Visible pour des quantités de ZnI₂ allant de 0 à 10 éq. / In.

La **figure 65b** montre l'évolution des spectres UV-Visible pour des quantités de ZnI₂ allant de 0 à 10 éq. / In. Les spectres sont très larges ce qui indique une distribution de taille très importante.

Cette dernière étude nous permet de moduler la taille des QDs InP de manière significative avec une transition excitonique allant d'environ 410 à 610 nm. Cependant, la distribution de taille reste encore trop élevée au regard de nos objectifs. Réduire la distribution de taille pourrait se faire au moyen d'une série de précipitations sélectives,¹² mais ceci serait chronophage et aurait des conséquences négatives sur la quantité de QDs disponible.

Nous pouvons retenir de cette partie préliminaire basée sur l'analyse des spectres UV-Visible et des diffractogrammes de rayons X les points suivants (**Tableau 10**):

Tableau 10 : Résumé des expériences préliminaires.

Paramètres étudiés	Effet sur la taille des QDs	Effet sur la distribution de taille de QDs
Nature du milieu réactionnel		Pas d'effet
Rapport P/In		Pas d'effet (diminution du rendement chimique)
Rapport ZnCl ₂ /InCl ₃	Faible diminution de la taille des QDs avec l'augmentation de ce rapport jusqu'à une valeur de 10, au-delà la taille augmente.	Distribution de taille de plus en plus large à mesure que le rapport augmente.
Rapport ZnI ₂ /InCl ₃	Forte diminution de la taille des QDs avec l'augmentation de ce rapport sur toute la gamme de concentration étudiée.	Distributions de tailles sont très larges quel que soit le rapport considéré.

En conclusion de ces trois études, nous pouvons dire qu'il est nécessaire de développer d'autres stratégies permettant le contrôle de la taille et de la distribution de taille des QDs InP.

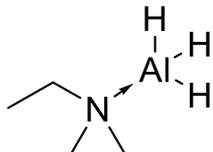
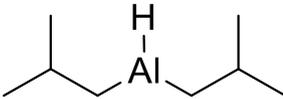
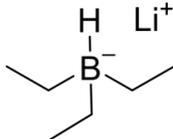
II.3.3. Utilisation d'agents réducteurs

Initialement développée sur des QDs III-V comme InSb¹³ ou InAs,¹⁴ l'utilisation d'un agent réducteur semble être une méthode efficace afin de contrôler la taille et la distribution de taille des QDs obtenus. Dans un même temps, ceci permettrait de réduire la quantité d'aminophosphine utilisée : 1 éq. / indium contre 4 habituellement. Dans le cas de InSb, l'indium(III) et l'antimoine(III) sont réduits à leur degré d'oxydation 0 et la réaction de formation d'InSb a lieu ensuite. Pour ce qui est d'InAs, l'ainoarsine utilisée, As(NMe₂)₃, réagit avec les hydrures, générant in situ des espèces As(NMe₂)_{3-x}H_x, permettant la réaction avec InCl₃ pour former les QDs attendus.

Nous avons employé la méthode décrite dans l'article de Srivastava *et al.*^{14,15} permettant de préparer InAs afin de synthétiser des QDs InP. Si la production d'espèces réactives est suffisamment rapide, une distribution de taille étroite peut être obtenue (voir **Chapitre I**).

Le **tableau 11** présente les différents réducteurs sélectionnés en accord avec les données de la littérature. Le ratio P/In est cette fois-ci fixé à 1 car la réduction est théoriquement assurée par l'agent réducteur et non plus par les 3 équivalents supplémentaires de P(DEA)₃.

Tableau 11 : Liste des agents réducteurs utilisés.

Noms	<i>N,N</i> -diméthyléthylamine-alane ¹⁵	Hydruire de diisobutylaluminium ^{14,15}	Triéthylborohydruire de lithium ¹⁵
Notations	DMEA-Al	DIBAL-H	LiEt ₃ BH
Formules			

Dans le cas de l'emploi de LiEt₃BH, la réaction conduit directement à la formation d'indium métallique. En effet, directement après l'injection du réducteur, des paillettes se déposent au fond du ballon de réaction. Une analyse DRX (**Figure 66**) a permis de confirmer la formation de l'indium métallique et d'oxyde d'indium dans le cas de l'utilisation de LiEt₃BH (**Figure 66a**). Une fois la P(DEA)₃ injectée, la formation de NCx d'InP n'est pas observée.

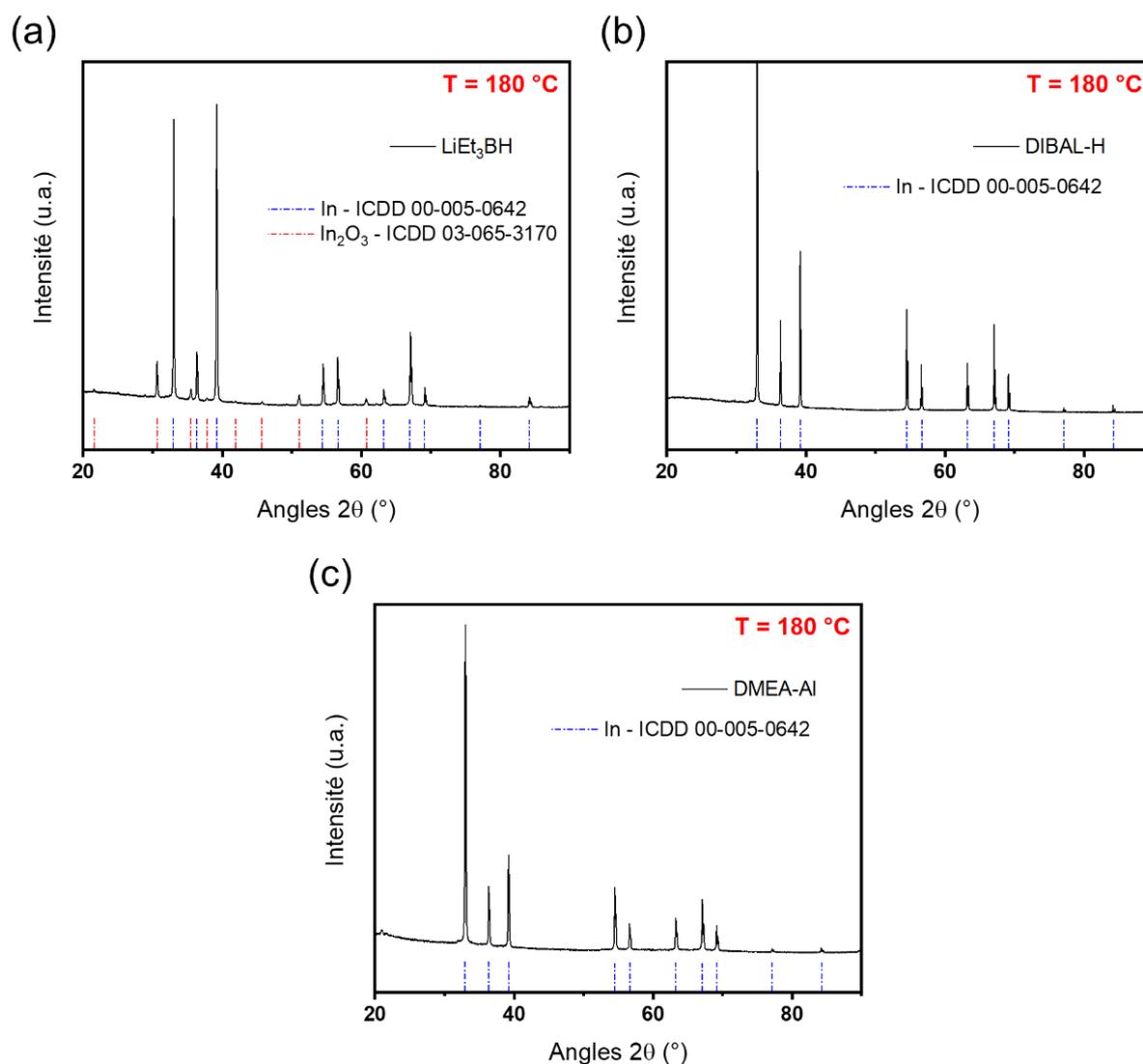


Figure 66 : Diffractogramme de rayons X des paillettes obtenues en utilisant a) LiEt_3BH , b) DIBAL-H et c) DMEA-Al en tant qu'agents réducteurs.

Lors de l'utilisation du DMEA-Al et du DIBAL-H , la formation de cristaux d'indium métallique est aussi observée (**Figures 66b** et **c**). De plus, une étude RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, présentée sur la **figure 67**, ne permet pas de mettre en évidence la formation d'espèces de formule $\text{P}(\text{NEt}_2)_{3-x}\text{H}_x$, que l'on pourrait considérer comme intermédiaires lors de la formation de QDs InP . De même, aucune bande caractéristique en UV-Visible n'est apparue.

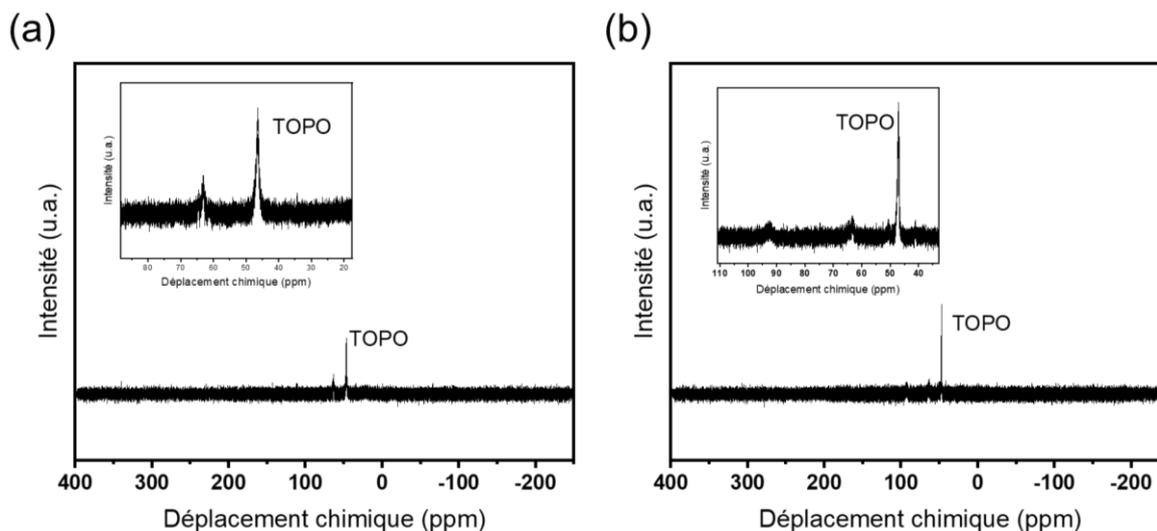


Figure 67 : Spectres RMN ^{31}P des milieux réactionnels obtenu lors de l'utilisation a) de DMEA-Al et b) de DIBAL-H en tant qu'agents réducteurs (l'oxyde de trioctylphosphine : TOPO est utilisée comme référence interne).

D'autres réducteurs que ceux mentionnés dans le **tableau 11** ont été envisagés suite à la parution d'un article par le groupe de M. G. Bawendi.¹⁶ Ils utilisent le potentiel de réduction du chlorure d'indium(I) en tant qu'agent réducteur pour la synthèse de QDs d'InAs. Cette option a été testée pour la synthèse d'InP. Le chlorure d'indium(I) solubilisé dans la trioctylphosphine (TOP) subit une dismutation, caractérisée par l'apparition de cristaux d'indium métallique dans une solution de couleur jaune. Cette dernière, trop visqueuse ne peut pas être injectée dans le milieu réactionnel. Aussi, par manque de temps, cette option n'a pas été approfondie.

En conclusion, l'étude de variation des paramètres dans ce paragraphe n'a pas permis d'obtenir un contrôle précis sur la taille et sur la distribution de taille des QDs.

II.4. Influence de la nature des aminophosphines utilisées

Afin d'obtenir un contrôle sur la taille des QDs InP, la suite de l'étude sera focalisée sur l'influence de la structure des aminophosphines.

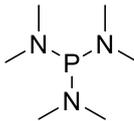
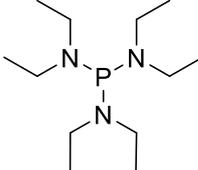
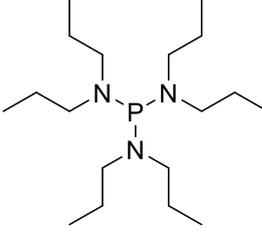
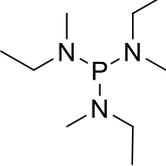
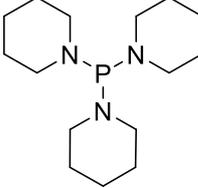
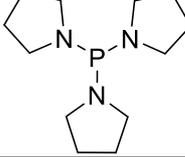
II.4.1. Aminophosphines de type $\text{P}(\text{NR}_2)_3$

Dans un premier temps, une modification du groupement $-\text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, CH_2CH_3 ou $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) a été explorée. L'influence de la symétrie de ce groupement, où les groupements R ne sont pas identiques, a aussi été envisagée en utilisant l'éthylméthylamine. Par la suite, les substituants pipéridyle ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-$) et pyrrolidyle ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}-$) ont été choisis afin d'étudier l'influence de la présence de cycles de tailles différentes sur la synthèse de QDs InP. Enfin, un cas où le substituant « amine » est inclus dans un hétérocycle aromatique a été considéré : le carbazole.

Le **tableau 12** regroupe les différentes molécules considérées afin d'étudier le rôle de la structure des aminophosphines $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ (que nous appellerons « aminophosphines classiques »). Les

déplacements chimiques mesurés en solution dans du CDCl_3 en RMN ^{31}P pour ces dernières sont également reportés.

Tableau 12 : Liste des aminophosphines classiques synthétisées et utilisées au cours de cette étude.

Substituants	Formules	Structures	Déplacements chimique en RMN ^{31}P dans CDCl_3 (ppm)
Méthyle	P(DMA)_3		122,4
Éthyle	P(DEA)_3		118,1
Propyle	P(DPA)_3		120,8
Éthyle et méthyle	P(EM)_3		120,1
Pipéridyle	P(Pipe)_3		116,9
Pyrrolidyle	P(Pyrrol)_3		104,0

Dans un premier temps, la synthèse des composés ci-dessus sera présentée, ensuite leurs potentialités en tant que réactif pour la synthèse InP sera étudiée.

Synthèse des aminophosphines classiques

Les phosphines P(DMA)_3 et P(DEA)_3 ont été achetées auprès de Sigma-Aldrich. Pour les autres, elles ont été synthétisées à partir de trichlorure de phosphore (PCl_3) et de l'amine secondaire correspondante en adaptant un protocole existant.¹⁷ La réaction est résumée sur la **figure 68**.

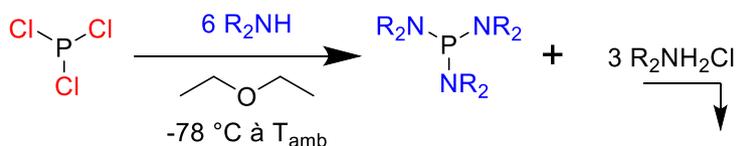


Figure 68 : Voie de synthèse générale utilisée pour la synthèse des aminophosphines classiques.

Une solution d'amine (61 mmol, 6,1 éq.) dans de l'éther diéthylique (Et₂O) est ajoutée à une solution de PCl₃ (10 mmol, 1 éq.) dans Et₂O. L'ajout est effectué par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée à -78 °C, car la réaction est très exothermique. Un précipité blanc apparaît immédiatement après l'ajout de la première goutte de la solution d'amine. Ce précipité est un chlorhydrate de formule générale R₂NH₂⁺Cl⁻, sous-produit de la réaction de formation de l'aminophosphine. Le précipité est éliminé par filtration et le solvant est évaporé. Le résidu visqueux obtenu est ensuite analysé par spectroscopie RMN ³¹P et ¹H. Les spectres RMN correspondent à ceux décrits dans la littérature et sont présentés à la suite des protocoles expérimentaux détaillés en **annexe E**.¹⁷⁻¹⁹ Les molécules ainsi synthétisées sont ensuite stockées en BâG.

Dans le cas de la synthèse de P(carbazole)₃, le carbazole, du fait de sa nature aromatique et cyclique, est peu soluble dans Et₂O, par conséquent la réaction est réalisée dans le tétrahydrofurane (THF). La synthèse de ce composé est basée sur une étude publiée par Jackstell *et al.*,²⁰ une base, la triéthylamine (Et₃N), est ajoutée dans le milieu afin de déprotoner le carbazole, ce qui, combiné à PCl₃, a pour conséquence la formation de P(carbazole)₃ et du chlorhydrate de triéthylamine (précipité blanc). Le mélange réactionnel est maintenu 1 heure à 0 °C puis 6 heures à reflux. Cependant à la fin de la réaction, le spectre RMN ³¹P ne correspond pas à celui attendu. En effet, deux signaux sont visibles à 115 et 142 ppm (**Annexe E – Figure 170a**), ce qui correspond respectivement aux composés P(carbazole)₂Cl et P(carbazole)Cl₂, signe que la réaction n'est pas complète. En modifiant le temps de réaction aucune amélioration n'a pu être observée. Par conséquent, l'étude de ce composé a été mise de côté.

De la même manière, le composé P(EM)₃ présente un spectre RMN ³¹P difficile à interpréter (**Figure 170b**) et rend compte de la présence de nombreux sous-produits, par conséquent son étude a également été suspendue.

L'habilité des autres aminophosphines à former des QDs InP est l'objet de cette partie.

Utilisation des aminophosphines classiques pour la synthèse de QDs InP

Des synthèses de QDs à partir d'un mélange de chlorures d'indium et de zinc (0,45 mmol, 1 éq. ; 2,2 mmol, 5 éq.) sont utilisées afin d'évaluer l'influence de la structure des phosphines synthétisées sur la taille des QDs InP obtenus. La synthèse se déroule selon le protocole décrit au début de ce chapitre, c'est-à-dire en utilisant l'oléylamine comme solvant, 1,8 mmol (4 éq. / In) de la phosphine sélectionnée qui est injectée à 180 °C et la durée de réaction est fixée à 20 minutes.

La capacité des aminophosphines à former des QDs InP est étudiée grâce à deux techniques d'analyses principales : la spectroscopie UV-Visible et la DRX.

La **figure 69a** regroupe les diffractogrammes de rayons X enregistrés pour les QDs synthétisés avec les différentes aminophosphines classiques sélectionnées. L'analyse des DRX nous permet de constater que la totalité des synthèses conduit à des QDs InP présentant la structure cristalline de type zinc-blende attendue.

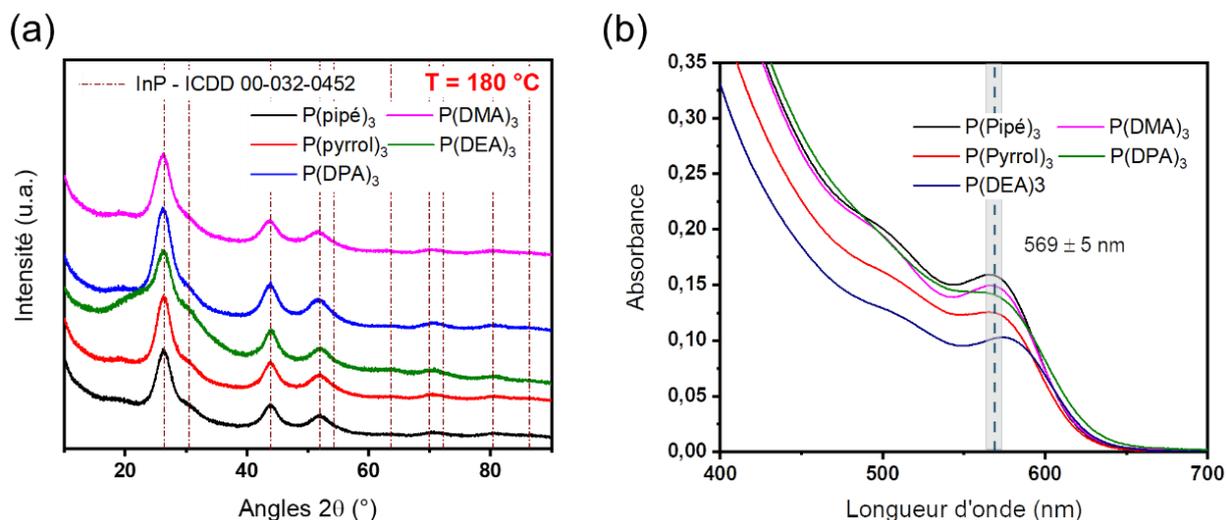


Figure 69 : a) Diffractogramme de rayon X et b) spectres UV-Visible des QDs InP synthétisés avec les différentes aminophosphines classiques sélectionnées.

La spectroscopie UV-Visible est un outil puissant dans le domaine des nanomatériaux, en effet, grâce à cette technique nous obtenons des informations sur la taille, la concentration et dans certaines conditions sur le rendement de synthèse (voir la méthode de calcul à l'**annexe F**). Comme le montre les spectres UV-Visible reportés sur la **figure 69b**, les aminophosphines produisent toutes des QDs présentant une transition excitonique à 569 ± 5 nm ce qui indique des réactivités similaires.

A la lumière de ces résultats, il semble que les aminophosphines de type $P(NR_2)_3$ présentent, à 180 °C, une réactivité équivalente ne permettant pas de moduler la taille des QDs synthétisés. Cette observation est expliquée par le fait que quel que soit le substituant sélectionné, la transamination par le solvant a lieu sur une même durée. L'étude de l'influence de la nature de l'aminophosphine a été jugé comme un facteur prioritaire à étudier, par conséquent 180 °C est la seule température qui a été testée. Comme nous venons de le montrer, les aminophosphines étudiées ne conduisent pas à une modulation de la taille des QDs, aussi nous avons choisi de continuer cette étude en nous focalisant sur l'aminophosphine classique $P(DEA)_3$ qui est celle la plus largement décrite dans la littérature.

Afin de pousser plus loin l'étude sur l'influence de la structure des aminophosphines, l'utilisation de diamines chélatantes dérivées de l'éthylènediamine, permettant la synthèse d'aminophosphines cycliques, est étudiée dans le prochain paragraphe.

II.4.2. Aminophosphines cycliques

Dans un premier temps, et de la même façon que dans la partie précédente, la synthèse délicate de ces espèces cycliques sera abordée en détail puis l'étude de leur réactivité sera développée.

Avant d'entamer cette partie, il est nécessaire de fixer certaines notations qui seront présentées par la suite. Afin de décrire les aminophosphines cycliques des notations telles que $(\kappa^2\text{-sEN})\text{PCl}$ et $(\kappa^2\text{-sEN})\text{P}(\text{NEt}_2)$ (et de la même façon $(\kappa^2\text{-sPN})\text{PCl}$ et $(\kappa^2\text{-sPN})\text{P}(\text{NEt}_2)$) seront utilisées. Ces structures sont explicitées à la **figure 70**.

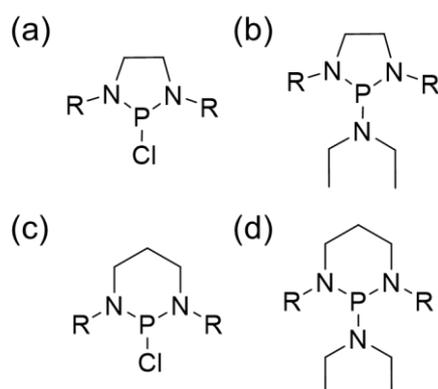


Figure 70 : Structures générales des aminophosphines a) $(\kappa^2\text{-sEN})\text{PCl}$, b) $(\kappa^2\text{-sEN})\text{P}(\text{NEt}_2)$, c) $(\kappa^2\text{-sEN})\text{PCl}$ et d) $(\kappa^2\text{-sEN})\text{P}(\text{NEt}_2)$.

Synthèse des aminophosphines cycliques

La **figure 71** présente la formule générale des molécules étudiées ici.

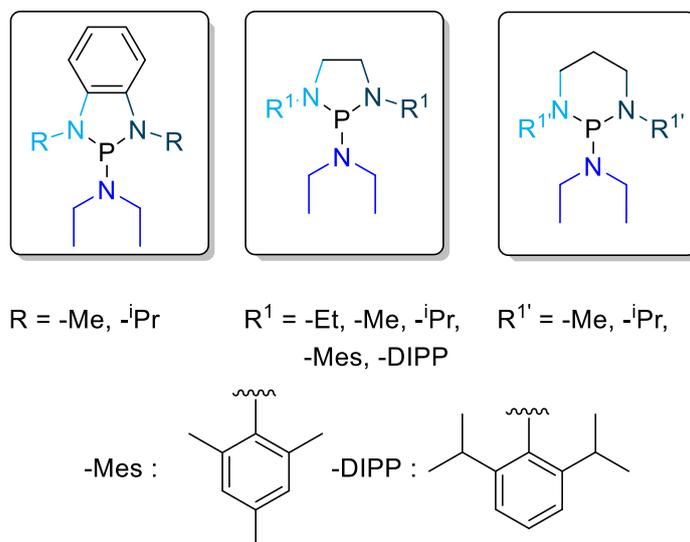


Figure 71 : Schéma des différentes aminophosphines cycliques étudiées.

Avant de commencer le développement des synthèses de ce type de composé, il est nécessaire de faire quelques rappels afin de synthétiser ces molécules de manière optimale. Comme il sera montré plus loin dans ce mémoire, lors de la synthèse, on passe par un intermédiaire $(\kappa^2\text{-sEN})\text{PCl}$ (où sEN = éthylènediamines N,N' -disubstituées) qui est très instable et qui s'hydrolyse en présence d'eau. Par

conséquent, leur synthèse doit être effectuée en utilisant une atmosphère strictement inerte ainsi que des réactifs purs et anhydres. La verrerie utilisée est donc spécifique à une utilisation sous atmosphère contrôlée (argon/vide) et sera en plus séchée au décapeur thermique, sous vide, pour éviter au maximum la présence d'eau dans la réaction.

Les domaines d'application des aminophosphines sont essentiellement la synthèse de composés de coordination^{21,22} et de nanocristaux semi-conducteurs.^{3,4,10,23,24} Dans le cas des aminophosphines cycliques qui nous intéressent dans cette partie, la structure spécifique recherchée consiste en un centre phosphoré au degré d'oxydation +III inclus dans un squelette hétérocyclique. Bien qu'étant connu en Russie depuis les années 80,^{23,25,26} ce type de structure est peu répandu dans la littérature.

Par ailleurs, une étude publiée en 2020 par le groupe de Jonathan S. Owen de l'université de Columbia²³ rapporte la synthèse de cette famille de molécules pour la synthèse de QDs InP.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse des aminophosphines cycliques avant la parution de l'article de McMurtry *et al.*, qui nous a aidé dans l'interprétation des résultats que nous allons présenter ci-après.²³

La **figure 72** illustre le schéma réactionnel résumant notre synthèse d'aminophosphines cycliques, l'exemple pour des dérivés d'éthylènediamine est utilisé, les dérivés de la propane-1,3-diamine sont synthétisés de la même manière.

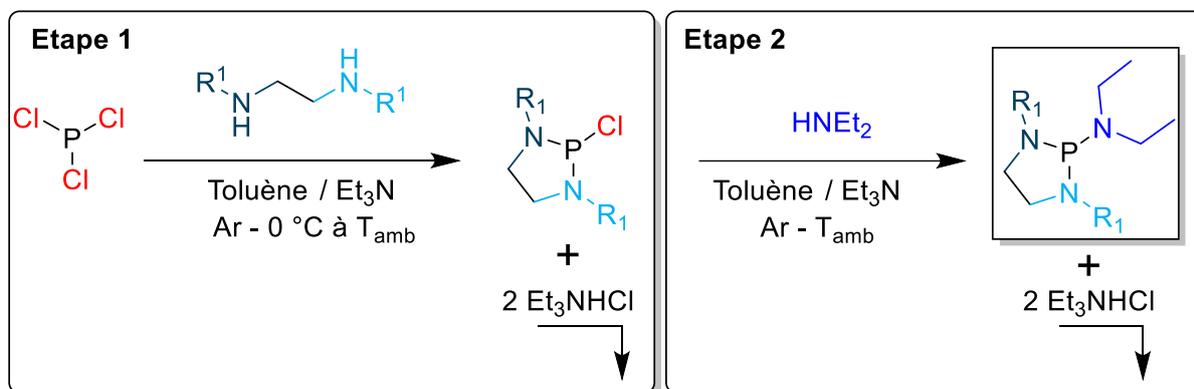


Figure 72 : Résumé des étapes de synthèses pour les aminophosphines cycliques.

Sous argon, 6 mmol (1 éq.) de PCl_3 sont ajoutées, à $0\text{ }^\circ\text{C}$, dans une solution de diamine (6 mmol, 1 éq.) et de triéthylamine (18 mmol, 3 éq.) dans le toluène anhydre. Le précipité blanc de chlorhydrate de triéthylamine est ensuite filtré sous vide, puis 8 mmol (1,3 éq.) de diéthylamine et 8 mmol (1,3 éq.) de triéthylamine sont ajoutées au filtrat. Une nouvelle fois, un précipité blanc de même nature que le précédent se forme puis est éliminé par filtration sous vide, le solvant et les espèces volatiles sont ensuite évaporées et le résidu huileux est utilisé sans autres purifications. La synthèse et la liste du matériel utilisé sont détaillées précisément (protocoles et caractérisations) à l'**annexe E**.

La synthèse mise au point pour les aminophosphines au cours de notre étude diffère un peu de celles présentées dans la littérature.²³ En effet, le composé (κ^2 -sEN)PCl n'est pas isolé, seul le chlorhydrate est éliminé par filtration sous vide. Puis, l'ajout de la diéthylamine est effectuée directement sur le filtrat obtenu, en boîte à gants. Ce protocole permet de minimiser la dégradation de l'espèce (κ^2 -sEN)PCl intermédiaire.

Avant de poursuivre, nous souhaitons préciser que les essais préliminaires sur la variation de la longueur de la chaîne carbonée et notamment l'utilisation de dérivés de propane-1,3-diamine n'ont pas permis la formation de l'aminophosphine cyclique désirée avec une pureté suffisante. Dans le cas de l'utilisation de *N,N'*-diméthylpropane-1,3-diamine (c.-à-d. pour $R^{1'} = -Me$), le spectre RMN ³¹P obtenu pour l'intermédiaire (κ^2 -sPN)PCl (sPN = propane-1,3-diamines *N,N'*-disubstitués) (**Figure 73a**) montre trois pics principaux à 219, 164 et 160 ppm, attribuables respectivement au reste de PCl₃ n'ayant pas réagi, à un intermédiaire du type (sPN)₂PCl, rendu possible par le degré de liberté conféré par la chaîne -CH₂-CH₂-CH₂-, et au produit désiré ((κ^2 -sPN)PCl). La **figure 73c** montre le spectre RMN ³¹P obtenu après la deuxième étape de synthèse. Trois signaux sont toujours visibles à 118, 116 et 110 ppm, signaux qui cette fois-ci sont attribués à P(DEA)₃, (sPN)₂P(NEt₂) (ou (sPN)P(NEt₂)₂) et à la phosphine désirée. De plus, l'évolution de l'intégration des pics nous permet de conclure que, sous l'effet de l'ajout de diéthylamine, la formation de P(DEA)₃ est favorisée.

En utilisant un groupement R^{1'} plus encombrant (-ⁱPr), au moyen de la *N,N'*-diisopropylpropane-1,3-diamine, l'analyse RMN ³¹P (**Figure 73b**) de la première étape montre un produit majoritaire ($\delta = 161$ ppm) qui est attribué au signal de l'intermédiaire (κ^2 -sPN)PCl désiré. Cependant une impureté (≈ 6 %, $\delta = 5$ ppm) correspondant à la forme hydrolysée de l'intermédiaire est aussi détectée. A la fin de la deuxième étape de la synthèse (**Figure 73d**), des signaux caractéristiques d'une espèce oxydée sont observés (zone 0 – 20 ppm). De plus, la réaction n'est pas complète (≈ 93 % de conversion, $\delta_{\text{intermédiaire}} = 161$ ppm), deux autres signaux remarquables sont également présents, le premier à 114 ppm, attribué à l'espèce (sPN)₂P(NEt₂) (ou (sPN)P(NEt₂)₂) et à 106 ppm correspondant à l'aminophosphine voulue (κ^2 -sPN)PNEt₂).

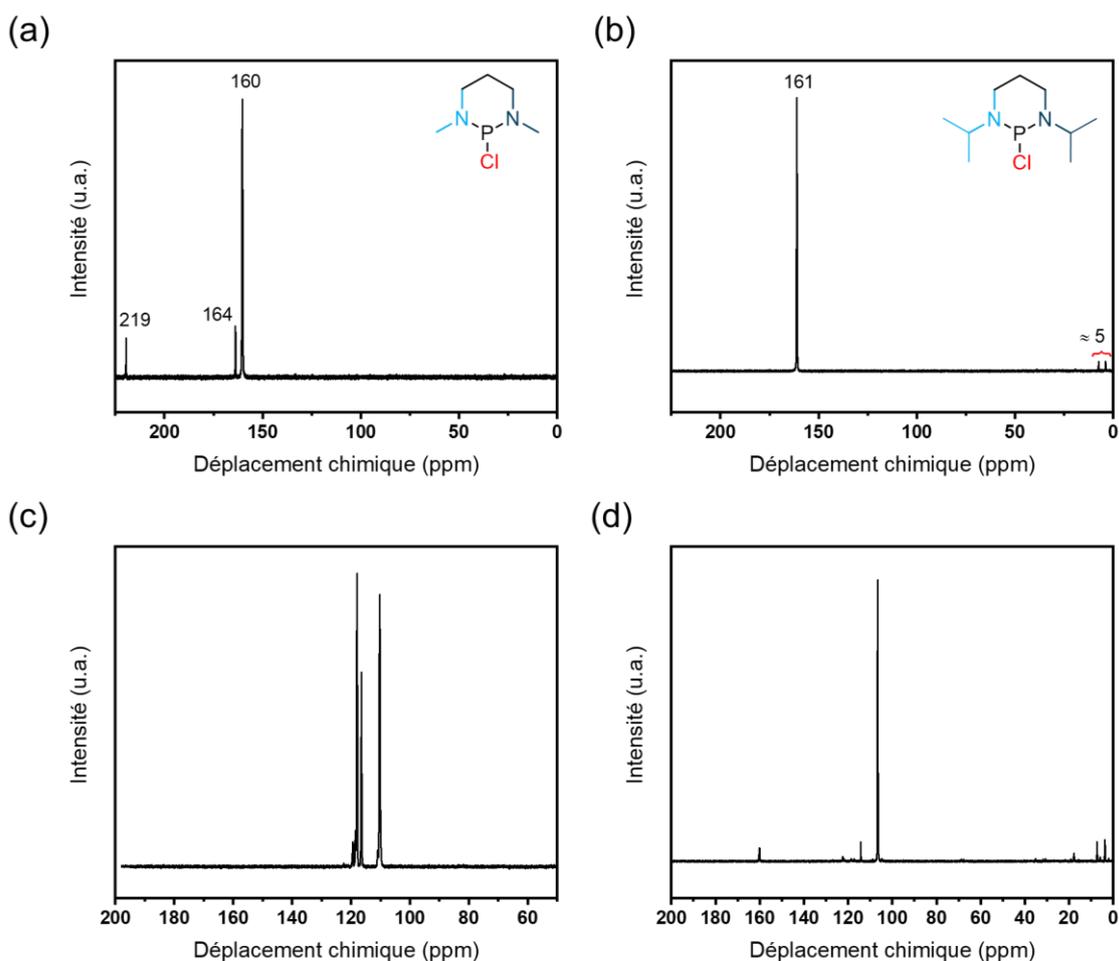


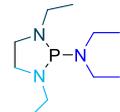
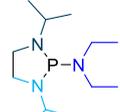
Figure 73 : Spectres RMN ^{31}P a) et b) des espèces $(\kappa^2\text{-sPN})\text{P}(\text{Cl})$ et c) et d) des mélanges obtenus après ajout de la diéthylamine.

Ces deux aminophosphines n'ont pas été plus étudiées, par conséquent leur aptitude à former InP ne sera pas discutée.

Notre attention s'est donc portée sur la synthèse d'aminophosphines de type $(\kappa^2\text{-sEN})\text{P}(\text{NEt}_2)$. Parmi celles-ci, pour des R^1 très encombrés (c.-à-d. -Mes et -DIPP), leur synthèse a été plus laborieuse et n'a pas permis d'obtenir les aminophosphines ciblées, seuls les intermédiaires $(\kappa^2\text{-sEN})\text{P}(\text{Cl})$ ont pu être isolés, caractérisés (voir l'**annexe E - Figures 176a et b**) et stockés en BâG. Le surcroît de stabilité de ces deux chloro-aminophosphines semble être conféré par l'encombrement stérique apporté par les substituants des éthylènediamines utilisées. Leur développement a donc dû être lui aussi remis à plus tard.

Le **tableau 13** regroupe les aminophosphines synthétisées qui seront utilisées par la suite pour la synthèse de QDs InP.

Tableau 13 : Listes des aminophosphines cycliques utilisées au cours de cette étude.

R ¹	Notation	Structures
Et	APcy-1	
ⁱ Pr	APcy-2	
ⁱ Pr †††	APcy-3	

La partie suivante sera consacrée à l'utilisation de ces trois aminophosphines pour la synthèse de QDs InP.

Utilisation des aminophosphines cycliques pour la synthèse de QDs InP

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à leur utilisation à la place de la P(DEA)₃. La synthèse d'InP classique est utilisée et résumée sur la **figure 74**.

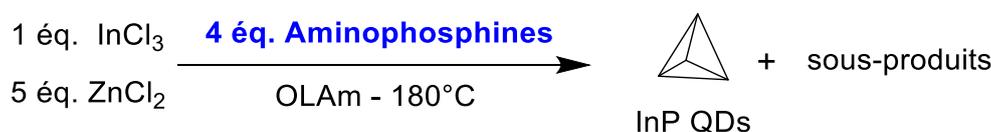


Figure 74 : Récapitulatif de la voie de synthèse utilisée pour la synthèse de QDs InP à partir des aminophosphines cycliques.

La P(DEA)₃ est utilisée comme aminophosphine de référence, produisant des QDs InP tétraédriques et dont le diffractogramme de rayons X montre une structure de type zinc-blende (**Figures 75a et b**). De plus, le spectre UV-Visible présente une transition excitonique à 574 nm et une HWHM de 34 nm, ce qui correspond aux résultats observés dans la littérature pour une synthèse similaire.³ Les aminophosphines **APcy-1 & 2** possèdent une structure proche et se comportent de manière équivalente dans la synthèse d'InP. Elles permettent l'obtention de QDs tétraédriques avec une structure cristalline de type zinc-blende comme le montrent les clichés STEM-HAADF (**Figures 75c et d**) et les diffractogrammes de rayons X (**Figures 75d et f**). Les QDs obtenus conduisent à des transitions excitoniques à des longueurs d'onde similaires à celle obtenue pour P(DEA)₃ (**Figure 75g**). En utilisant l'**équation 13** proposée par Kim *et al.*²⁷, il est possible d'estimer la longueur d'arête (L) des QDs tétraédriques obtenus à partir de l'énergie (E_{QDs}) de la transition excitonique.

††† R = -Me a aussi été envisagé mais du fait de la sensibilité de la N,N'-diméthylbenzène-1,2-diamine, la synthèse l'aminophosphine correspondante n'a pas pu être effectuée.

$$L = \left(\frac{4.25}{E_{QDs} - 1,35} \right)^{\frac{1}{0,96}} \quad (\text{Équation 13})$$

La comparaison des tailles obtenues par calcul à partir des spectres UV-Visible et celles mesurées sur les clichés STEM-HAADF est résumée dans le **tableau 14**. Les erreurs sur les tailles sont commentées dans l'**annexe F**.

Tableau 14 : Compilation des longueurs d'arête L des QDS InP synthétisés à partir de $P(\text{DEA})_3$, **APcy-1** & **2**.

Composés	Valeur de L obtenues par UV-Visible (nm)	Valeur de L obtenues par STEM-HAADF (nm)
$P(\text{DEA})_3$	$5,6 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,5$
APcy-1	$5,8 \pm 0,6$	$5,5 \pm 0,4$
APcy-2	$6,1 \pm 0,6$	$5,4 \pm 0,4$

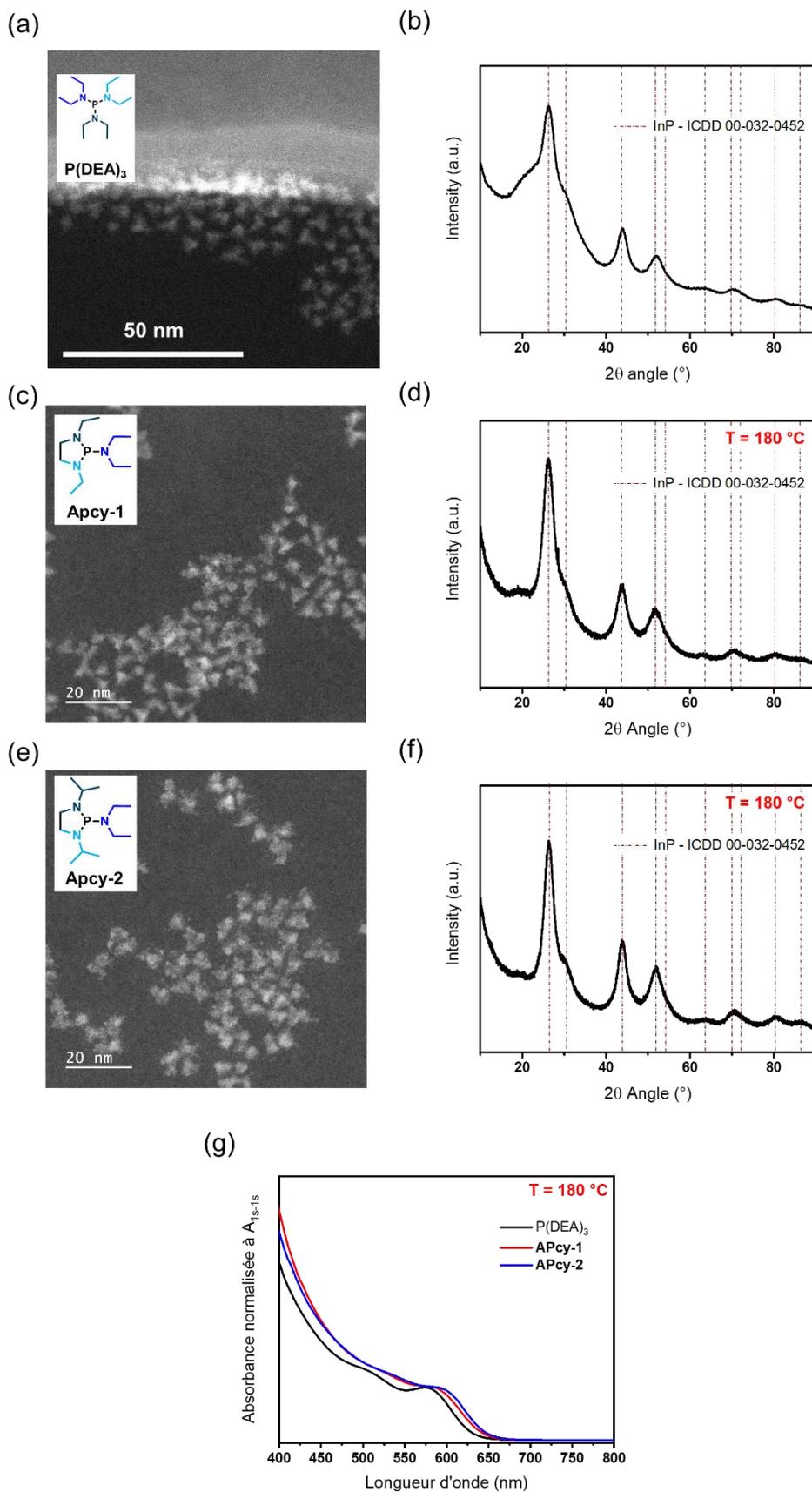


Figure 75 : Clichés STEM-HAADF de QDs InP et diffractogramme des rayons X de QDs InP obtenus à partir a), b) de $P(\text{DEA})_3$, c), d) de APcy-1 et e), f) de APcy-2. g) Compilation de spectres UV-Visible montrant une transition excitonique proche de 574 nm pour tous les échantillons.

Dans le cas de **APcy-3**, les spectres UV-Visible enregistrés en fonction de la température de synthèse (**figure 76b**) montrent qu'aucune formation de QDs n'est observée avant 285 °C. A cette température et en supposant une forme tétraédrique, une longueur d'arête de $7,5 \pm 1$ nm est obtenue. La cristallisation des QDs à cette température est également mise en évidence sur le diffractogramme des rayons X présentés sur la **figure 76a** où les pics de diffraction d'InP sont clairement identifiés. Cependant, à cette température élevée la synthèse est moins bien contrôlée et la distribution de la taille associée aux QDs est très importante, comme l'illustre la HWHM de la transition excitonique observée sur le spectre UV-Visible de la **figure 76b**.

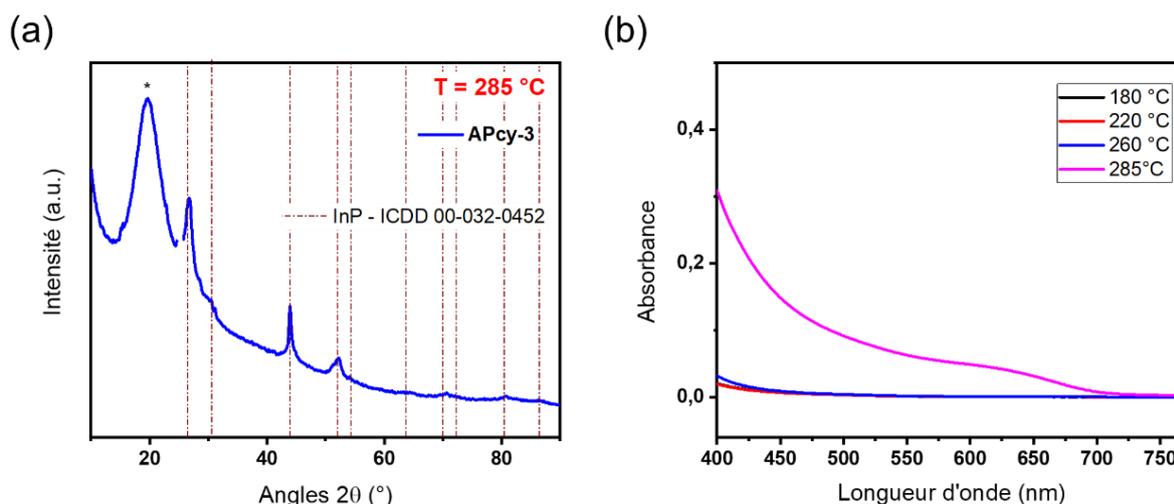


Figure 76 : a) Diffractogramme de rayons X et b) évolution du spectre UV-Visible en fonction de la température de synthèse de NCx InP obtenus à partir d'APcy-3 (* contribution des ligands).

Ce résultat ne permettant pas la synthèse contrôlée de QDs InP, l'étude ne sera donc pas prolongée.

Afin d'expliquer le fait que les résultats obtenus à partir de **APcy1 & 2** sont similaires, la réactivité de ces aminophosphines a été étudiée en utilisant l'absorbance à 413 nm (notée A_{413}). Le choix de cette valeur s'explique par le fait qu'à cette longueur d'onde faible le coefficient d'absorption des QDs InP est proche de celui du matériau massif et indépendant de la taille des QDs. De plus, il a été montré qu'en étudiant les premiers points des cinétiques UV-Visible la réactivité des précurseurs (notée Q_0) peut être estimée.^{23,28,29} De même, le rendement de synthèse peut être évalué à partir de l'évolution temporelle de A_{413} . Les calculs détaillés expliquant la démarche de détermination de Q_0 et du rendement de synthèse sont présentés en **annexe F**.

La **figure 77** présente l'évolution du rendement de synthèse ainsi que les valeurs de Q_0 obtenues pour les synthèses impliquant la P(DEA)₃, **APcy-1 & 2**.

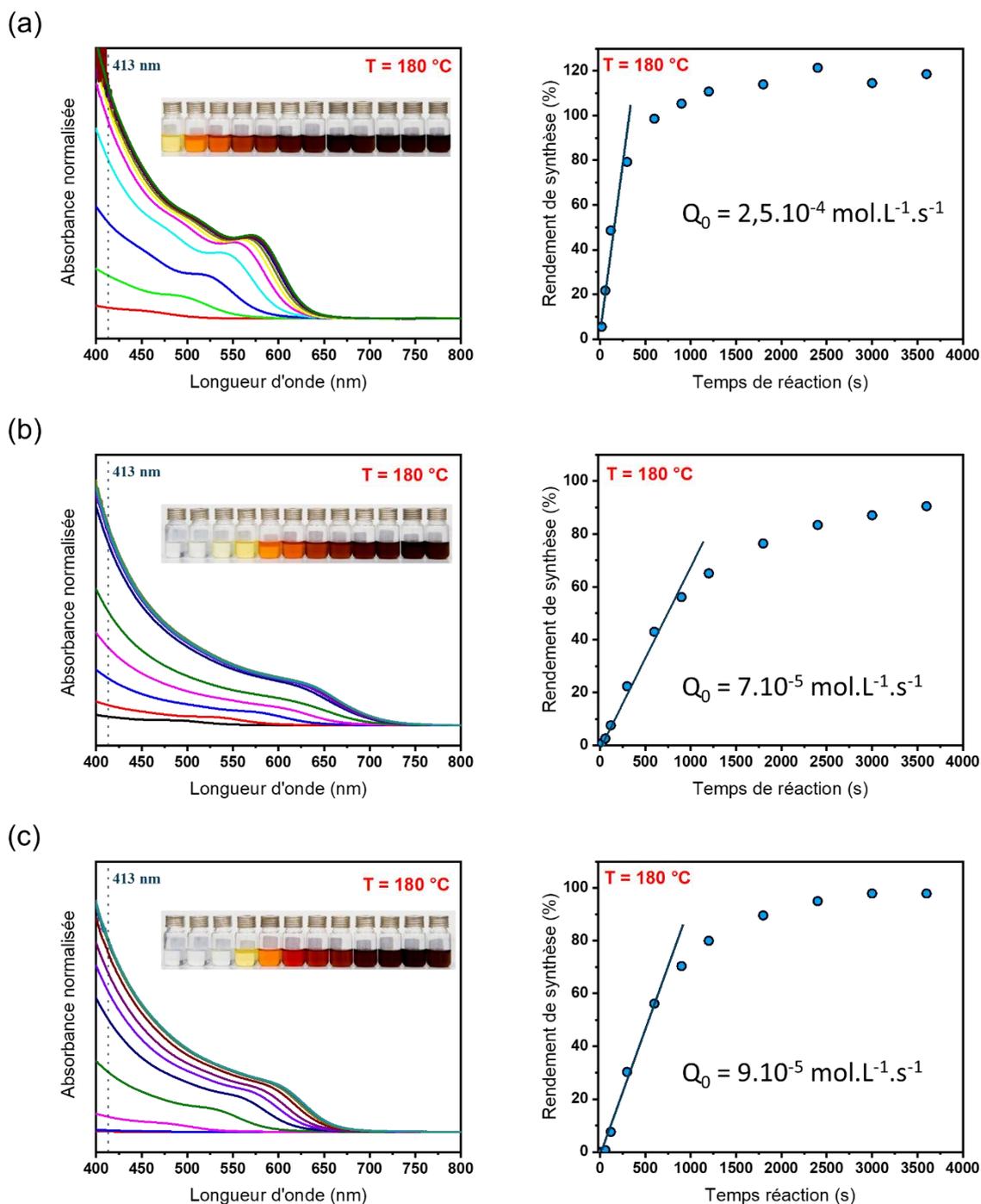


Figure 77 : Evolutions temporelles des spectres UV-Visible normalisés (prélèvements à différents temps, absorbance normalisée en divisant la valeur enregistrée par la masse du prélèvement) et du rendement de synthèse obtenus pour des synthèses de QDs InP à partir a) de $\text{P}(\text{DEA})_3$, b) de APcy-1 et c) de APcy-2 .

Malgré une réactivité trois fois plus faible pour APcy-1 & 2 que pour $\text{P}(\text{DEA})_3$, mise en évidence par les valeurs de Q_0 , ces deux réactifs n'ont pas permis l'obtention de QDs présentant une taille supérieure à celle obtenue à partir de $\text{P}(\text{DEA})_3$, effet auquel on aurait pu s'attendre si les QDs InP présentaient une croissance selon le modèle de LaMer. Selon ce modèle, les germes étant générés moins rapidement et la quantité de matière disponible, en début de synthèse, étant plus importante, la taille des QDs aurait dû être plus grande (voir Chapitre I). Le nouveau mécanisme proposé par McMurtry *et al.*²³

implique qu'à des températures élevées, la vitesse de décomposition du précurseur dicte la dimension finale des QDs, leur permettant de croître à une plus grande taille et d'abaisser la période de nucléation des monomères InP. Cependant, à des températures plus basses (p. ex. 180 °C), quelle que soit la réactivité des précurseurs, la taille finale des QDs est constante. Cet effet pourrait s'expliquer par la nucléation de nouveaux cristaux au lieu de la croissance ultérieure des cristaux préexistants, car les cristaux plus gros présentent des réactivités plus faibles que les plus petits, rendant ainsi leur croissance difficile.

Afin de vérifier cet effet, les mêmes aminophosphines ont été utilisées pour synthétiser des QDs InP de structure zinc-blende (**Figure 78b**) avec une température de réaction de 220 °C. La décomposition des précurseurs est, comme attendu, plus rapide, on obtient $Q_{0-P(DEA)_3} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_{0-APcy-1} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $Q_{0-APcy-2} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La longueur d'arête des tétraèdres peut ainsi être modulée, nous avons obtenus les valeurs 6,3, 7,3 et 7,5 nm pour l'utilisation des composés P(DEA)₃, APcy-2 et APcy-1. Ce résultat est en accord avec le postulat de McMurtry *et al.* décrivant une croissance des QDs InP proche de celle de LaMer à haute température. Cependant, les aminophosphines étudiées ne permettent qu'un faible contrôle de la dimension des QDs et de leur distribution de tailles, comme le confirme la **figure 78a**.

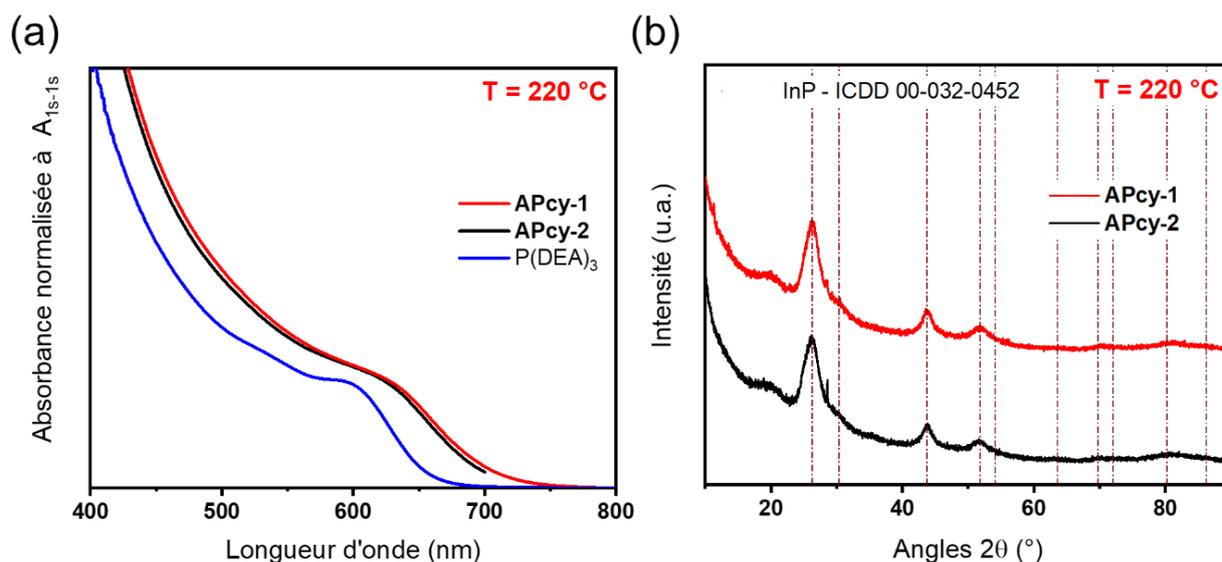
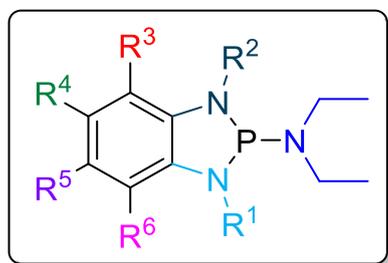


Figure 78 : a) Spectres UV-Visible de QDs synthétisés à 220 °C à partir des aminophosphines présentées dans le **tableau 13** et b) diffractogrammes de rayons X de ces échantillons.

Les résultats de cette étude montrent que les travaux réalisés sur la nature de l'aminophosphine n'ont pas permis d'obtenir un contrôle fin de la taille et de la distribution de taille des QDS InP.

Toutefois, cette étude mériterait d'être approfondie notamment les travaux initiés sur l'utilisation d'aminophosphines cycliques dérivées de l'éthylènediamine avec $R^1 = -\text{Mes}$ et $-DIPP$ et basées sur la structure de la propane-1,3-diamine qui se sont arrêtés à la synthèse (très chronophage) des intermédiaires. D'autre part, l'aminophosphine APcy-3, synthétisée pour la première fois au cours de

ce travail, présente un grand intérêt en raison la grande versatilité électronique liée à la substitution des différentes positions accessibles sur le cycle aromatique et sur les atomes d'azote (**Figure 23**), qui n'a pas été pleinement exploré et qui pourrait peut-être permettre de faire de cette aminophosphine un outil de choix dans l'étude de la synthèse des QDs InP.



R^x ($x = 1$ à 6) :

Mésomère attracteur (-M) = -CO, -CN etc.

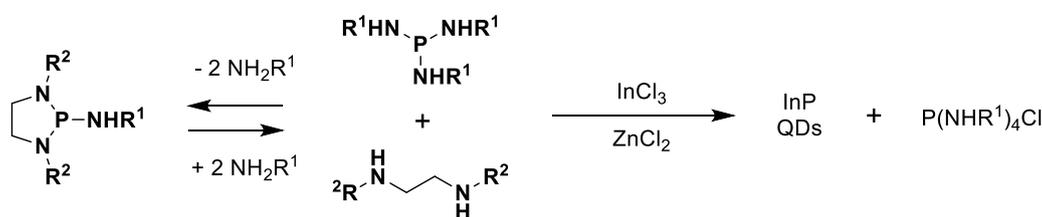
Mésomère donneur (+M) = -OR, -X etc.

Figure 23 : Positions pouvant être substituées sur une aminophosphine de structure similaire à APcy-3.

La prochaine partie sera consacrée à l'influence de l'ajout d'une diamine lors de la synthèse de QDs InP. Pour une question de commodité, l'aminophosphine utilisée au cours de la prochaine partie sera la P(DEA)₃.

II.5. Utilisation de diamines

L'étude de McMurtry *et al.* a montré que la vitesse de réaction est contrôlée par un équilibre, résumé à la **figure 80**, faisant intervenir une diamine et l'espèce transaminée P(NHR)₃ (NHR correspond à l'oléylamine déprotonée).²³



R^1 = oléyle

R^2 = éthyle / isopropyle

Figure 80 : Mécanisme présentant l'étape de transamination ayant lieu avant la formation d'unités InP, adaptée de McMurtry *et al.*²³.

En utilisant pour point de départ ce mécanisme, nous avons décidé de tester et d'étudier l'influence des diamines seules sur le comportement de la synthèse de QDs InP.

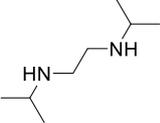
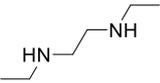
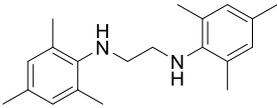
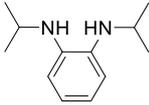
Dans un premier temps, nous passerons en revue l'effet de la variation de quelques paramètres de synthèse (température de réaction, natures de la diamine) sur la synthèse de QDs InP. Ensuite, une étude plus approfondie sur la diamine la plus intéressante sera présentée. Enfin, une étude mécanistique expliquant les phénomènes observés conclura ce chapitre.

II.5.1. Paramètres influençant la synthèse des QDs InP

Quatre diamines ont été comparées au cours de cette étude préliminaire, leurs structures sont présentées dans le **tableau 15**. Les diamines correspondant aux entrées 2 et 3 du **tableau 15** ont été obtenue commercialement (Sigma-Aldrich). La *N,N'*-dimesityléthylènediamine et la *N,N'*-diisopropylbenzène-1,2-diamine ont été synthétisées en utilisant un protocole existant pour la première et en adaptant une technique existante pour la seconde, le détail des synthèses est donné à l'**annexe E**.³⁰⁻³²

Afin d'étudier cette influence, le protocole de synthèse de QDs InP choisi est proche de celui utilisé jusqu'à présent. Les chlorures d'indium et de zinc sont solubilisés dans l'OLAm à 120 °C sous vide dynamique pendant une heure. Après que les sels se sont dissous, le ballon est rempli d'argon puis une quantité donnée de diamine est injectée dans le milieu. La température est ensuite augmentée à 180 °C puis la P(DEA)₃ est rapidement injectée. Comme dans les parties précédentes, la croissance des QDs dure 20 minutes. Avant de poursuivre, pour des raisons de simplicité certains paramètres ont été définis : le rapport Zn/In est fixé à 5, P/In à 4, en se basant sur les travaux du groupe de J. Owen le rapport diamine/In est dans un premier fixé à 6 afin d'évaluer l'influence des diamines sur la synthèse d'InP.²³

Tableau 15 : Listes de différentes diamines testées.

Notations	Structures
DA-1	
DA-2	
DA-3	
DIBA	

La terminologie « expérience de contrôle » (noté EC) sera utilisé dans la suite afin de décrire l'expérience sans diamine. Les composés **DA-1 & 2** présentent des structures similaires et, comme le montre la **figure 81a**, les spectres UV-Visible sont proches de celui obtenu pour l'EC. Bien que les diamines remplissent le rôle d'inhibiteur de formation de l'intermédiaire P(OLAm)₃, en générant *in situ* l'aminophosphine cyclique correspondante (**Figures 81b et c**), la plus faible réactivité par rapport à l'EC

ne permet pas la croissance de QDs de tailles supérieures. Ce phénomène est expliqué comme précédemment dans le cas de l'utilisation des aminophosphines.

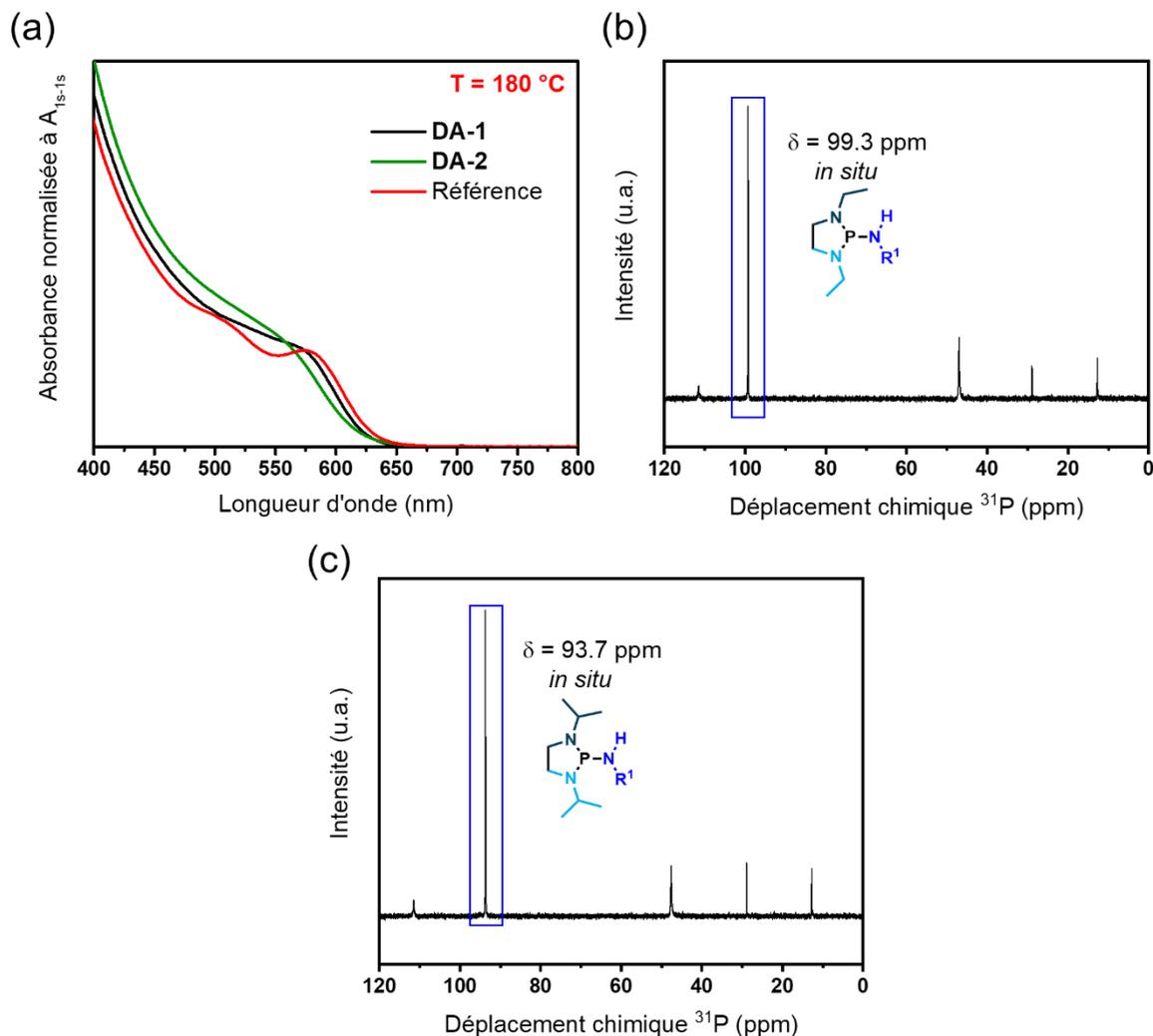


Figure 81 : a) Spectres UV-Visible des QDs InP obtenus avec l'utilisation de **DA-1** & **2** comparés à l'expérience de référence et b), c) spectres RMN ^{31}P mettant en évidence les espèces générées in situ.

Cette conclusion est confirmée par l'utilisation de la **DA-1** à 220 °C permettant d'obtenir une taille de QDs largement supérieure à celle de l'EC, passant de 6,6 à 7,5 nm (déterminée à partir de la position de la transition excitonique) (**Figure 82**). **DA-2** présentant un point d'ébullition plus faible ($152 - 154\text{ °C}$) que **DA-1** ($169 - 171\text{ °C}$), elle n'a pas été employée à 220 °C .

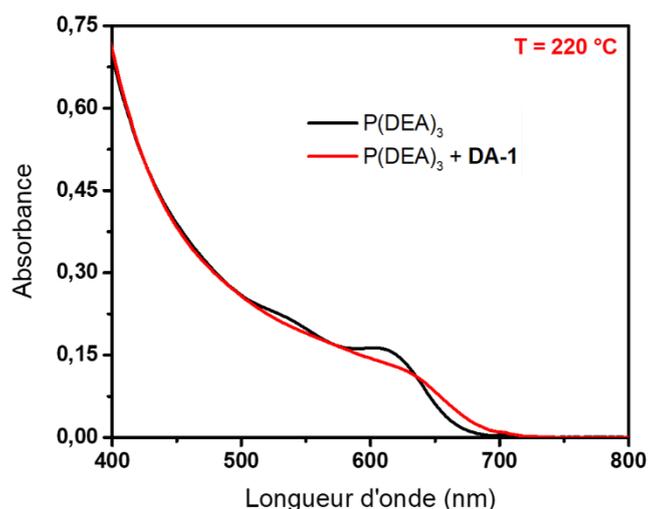


Figure 82 : Comparaison entre les spectres UV-Visible obtenus avec $P(\text{DEA})_3$ seule (noir) et $P(\text{DEA})_3$ en présence de 6 éq. / In de **DA-1** (rouge) à 220 °C.

Lorsque la diamine **DA-3** est utilisée, nous n'observons pas la formation de QDs, un précipité orange se forme immédiatement après l'injection de $P(\text{DEA})_3$. L'apparition de ce précipité pourrait être due la polymérisation de **DA-3** avec les centres phosphorés et/ou métalliques présents dans le milieu. Ce comportement est attribué à la nature très encombrée de la diamine utilisée qui inhibe complètement la formation de NCx.

Un résultat très surprenant est observé en utilisant la diamine **DIBA**, un décalage important vers les courtes longueurs d'onde de la transition excitonique (**Figure 83**).

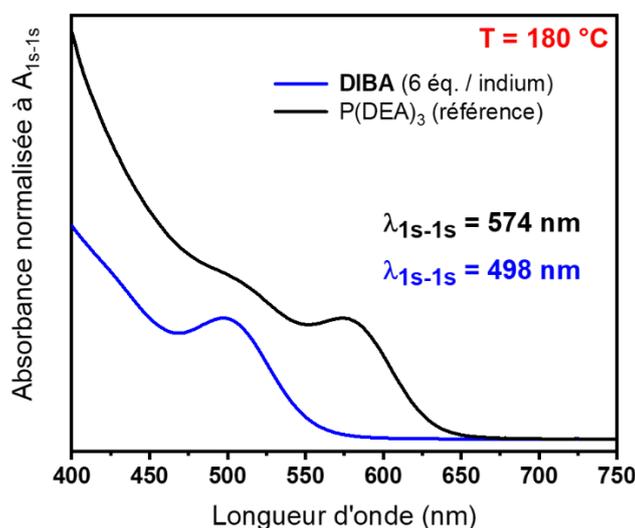


Figure 83 : Comparaison entre les spectres UV-Visible obtenus avec $P(\text{DEA})_3$ seule (noir) et $P(\text{DEA})_3$ en présence de 6 éq. / In de **DIBA** (bleu) à 180 °C.

Comme nous avons pu le voir au cours de ces deux premiers chapitres, contrôler la taille des QDs InP de manière précise est une tâche difficile. Cependant, nous venons de voir que ce défi peut être relevé en utilisant une diamine aromatique, la *N,N'*-diisopropylbenzène-1,2-diamine (**DIBA**).

La suite de l'étude sera focalisée sur l'étude de la **DIBA** comme agent inhibiteur permettant de maîtriser le contrôle sur la croissance des QDs.

Comme le montre la **figure 84a**, en faisant varier la quantité de **DIBA** de 0 à 7 éq./ In, un décalage vers le bleu des longueurs d'onde de la transition excitonique de plus en plus prononcé est observé à mesure que la quantité de **DIBA** augmente, la structure zinc-blende est quant à elle conservée, quel que soit la quantité de **DIBA** utilisée (**Figure 84b**).

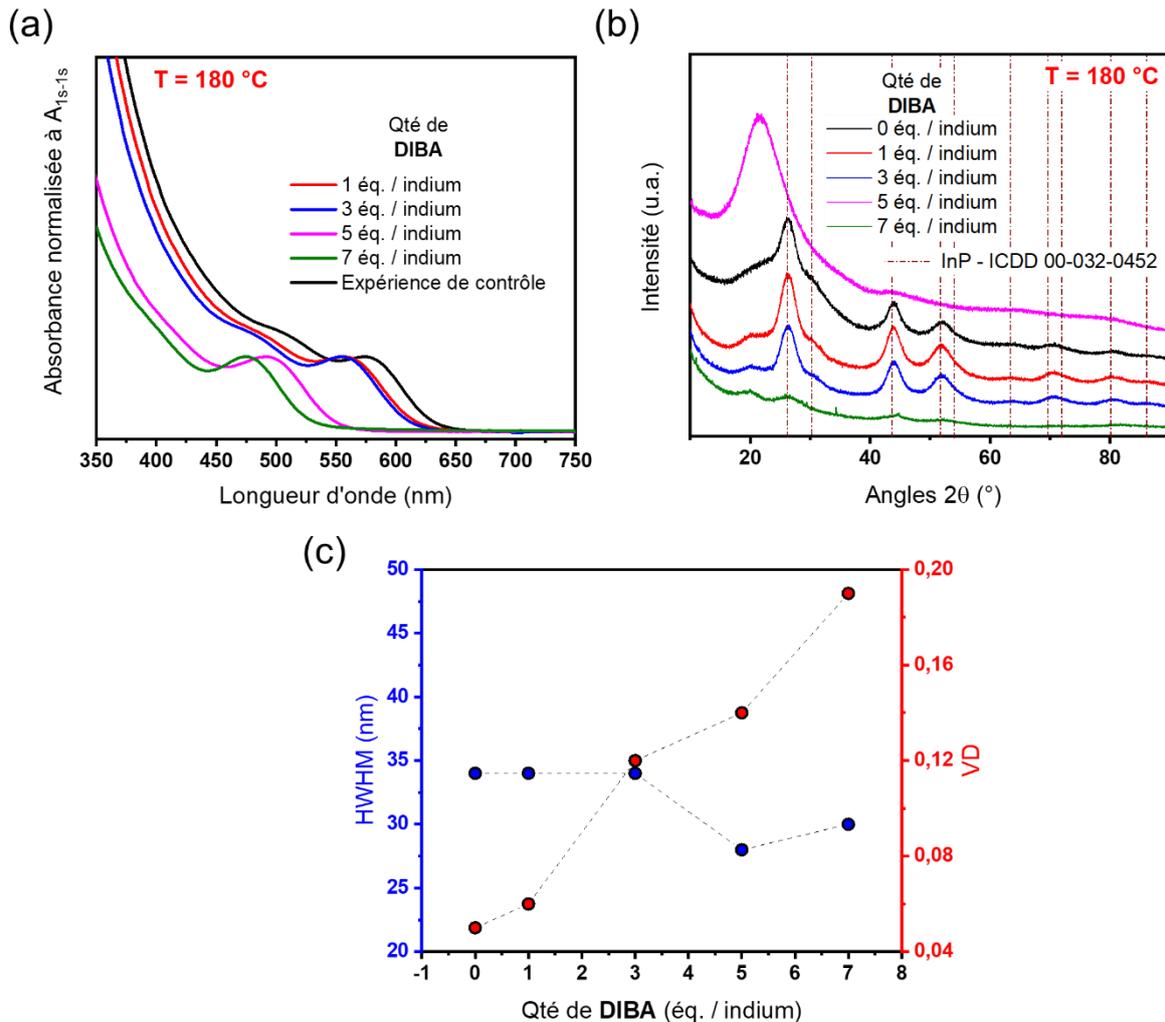


Figure 84 : a) Spectres UV-Visible et b) diffractogrammes de rayons X de différents échantillons de QDs InP obtenus avec 0 à 7 éq. / indium de **DIBA**. c) Résumé de HWHM et VD pour chaque quantité de **DIBA**.

En outre, la faible HWHM, la qualité spectrale et la profondeur de vallée (VD – «de l'anglais « valley depth »³³), visibles sur les spectres UV-Visible de la **figure 84a** tendent à indiquer que la distribution de taille est faible pour ces échantillons (**Figure 84c**). Les résultats obtenus ici sont comparables à ceux publiés dans la littérature.^{3,24,34} Par ailleurs, cette conclusion est confirmée par des analyses STEM-HAADF (**Figure 85**) effectuées sur les échantillons synthétisés avec 0, 1, 3 et 7 éq. / indium de **DIBA**. Le **tableau 16** regroupe les longueurs d'arête L obtenues, pour des QDs InP

CHAPITRE II – Synthèse de quantum dots de phosphure d'indium à partir d'aminophosphines

synthétisés en utilisant 0, 1, 3 et 7 éq. / indium de DIBA, à partir des spectres UV-Visible et de la microscopie.

Tableau 16 : Compilation des longueurs d'arête L obtenus à partir des spectres UV-Visible et par STEM-HAADF pour des QDs InP synthétisés en utilisant différentes concentrations de DIBA.

Quantité de DIBA (éq. / indium)	Valeur de L obtenues par UV-Visible (nm)	Valeur de L obtenues par STEM-HAADF (nm)
0	$5,6 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,5$
1	$5,1 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,6$
3	$5,1 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,5$
7	$3,5 \pm 0,3$	$3 \pm 0,5$

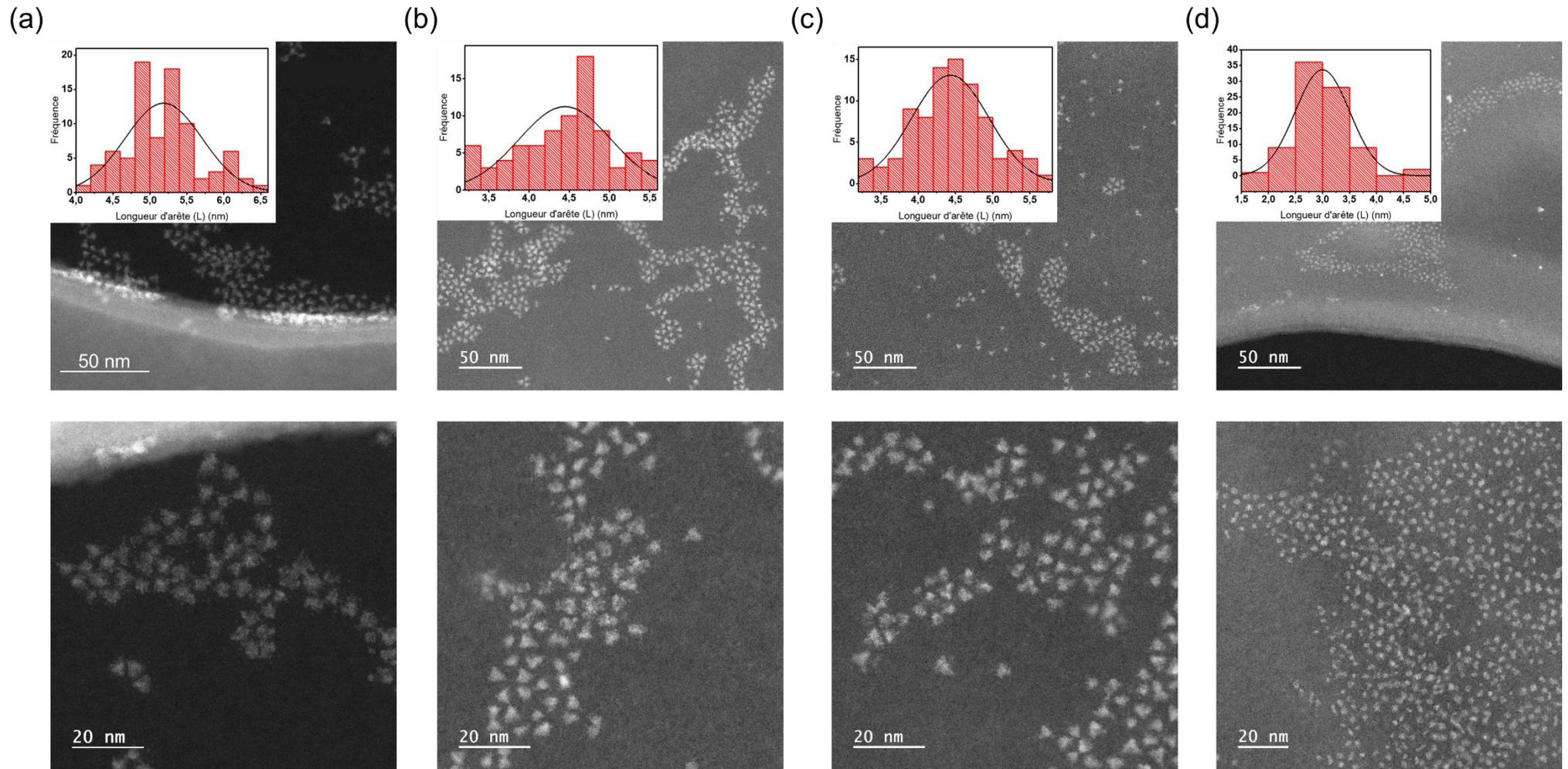


Figure 85 : Clichés STEM-HAADF sous différents grossissements pour des QDs synthétisés avec a) 0, b) 1, c) 3 et d) 7 éq. / indium de **DIBA**. Les distributions de tailles, présentées pour chaque échantillon, ont été mesurées pour $81 < n < 85$.

La dépendance du pic excitonique à la quantité de **DIBA** est observée de la même façon à plus haute température, 220 °C, sans altérer la structure cristalline des QDs InP (**Figures 86a et b**).

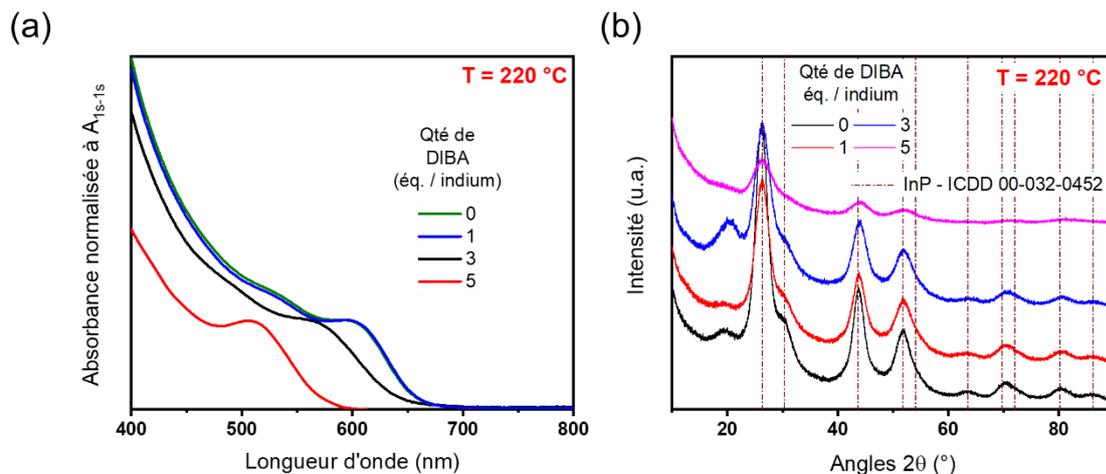


Figure 86 : Spectres UV-Visible a) et diffractogrammes de rayons X b) d'une série de QDs InP synthétisés à 220 °C en présence de différentes quantités de **DIBA**.

Ainsi, un contrôle précis des conditions de synthèse, malgré un faible rendement de synthèse dans certains cas (entre 17 et 100 %) permet un haut degré de contrôle sur les dimensions finales des QDs InP ainsi que sur leur distribution de taille. La nouvelle méthode proposée impliquant la **DIBA** donne accès à une large gamme de tailles de QDs InP allant de $3,5 \pm 0,3$ à $5,6 \pm 0,4$ nm. Ces résultats encourageants nous ont incités à nous intéresser davantage au mécanisme permettant le contrôle fin de la taille des QDs d'InP.

II.5.2. Etude mécanistique

L'étude mécanistique qui va suivre a été effectuée en couplant la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie RMN ^{31}P . Les études ont été réalisées sur des synthèses mettant en jeu 1 et 5 éq. / In de **DIBA**. D'après la **figure 87**, la **DIBA** n'absorbe pas la lumière à 413 nm, ce qui nous permet d'effectuer les études cinétiques en monitorant l'évolution de A_{413} sans problèmes.

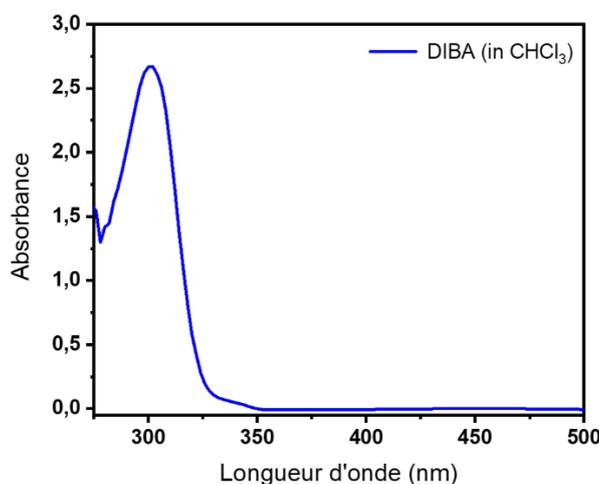


Figure 87 : Spectre UV-Visible d'une solution de **DIBA** dans le chloroforme ($[\text{DIBA}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

L'évolution des spectres UV-Visible présentée sur la **figure 88** nous permet de mettre en évidence un comportement très différent en fonction de la quantité de **DIBA** utilisée (**Figures 88a** et **b**). En effet, l'utilisation de 5 éq. de **DIBA** par indium conduit à une réduction significative de la taille des QD d'InP, qui cessent de croître après 2 minutes de réaction (**Figure 88c**). En revanche, le résultat de la synthèse utilisant 1 éq. de **DIBA** par indium est presque le même que dans le cas de l'EC. De plus, pour 1 et 5 éq. de **DIBA** par indium, la distribution de taille (obtenue qualitativement en utilisant l'évolution de la HWHM) diminue rapidement au fur et à mesure que la réaction avance (de 10 s à 2 min) ; puis un plateau est atteint, indiquant une taille homogène au sein de l'échantillon (**Figure 88d**).

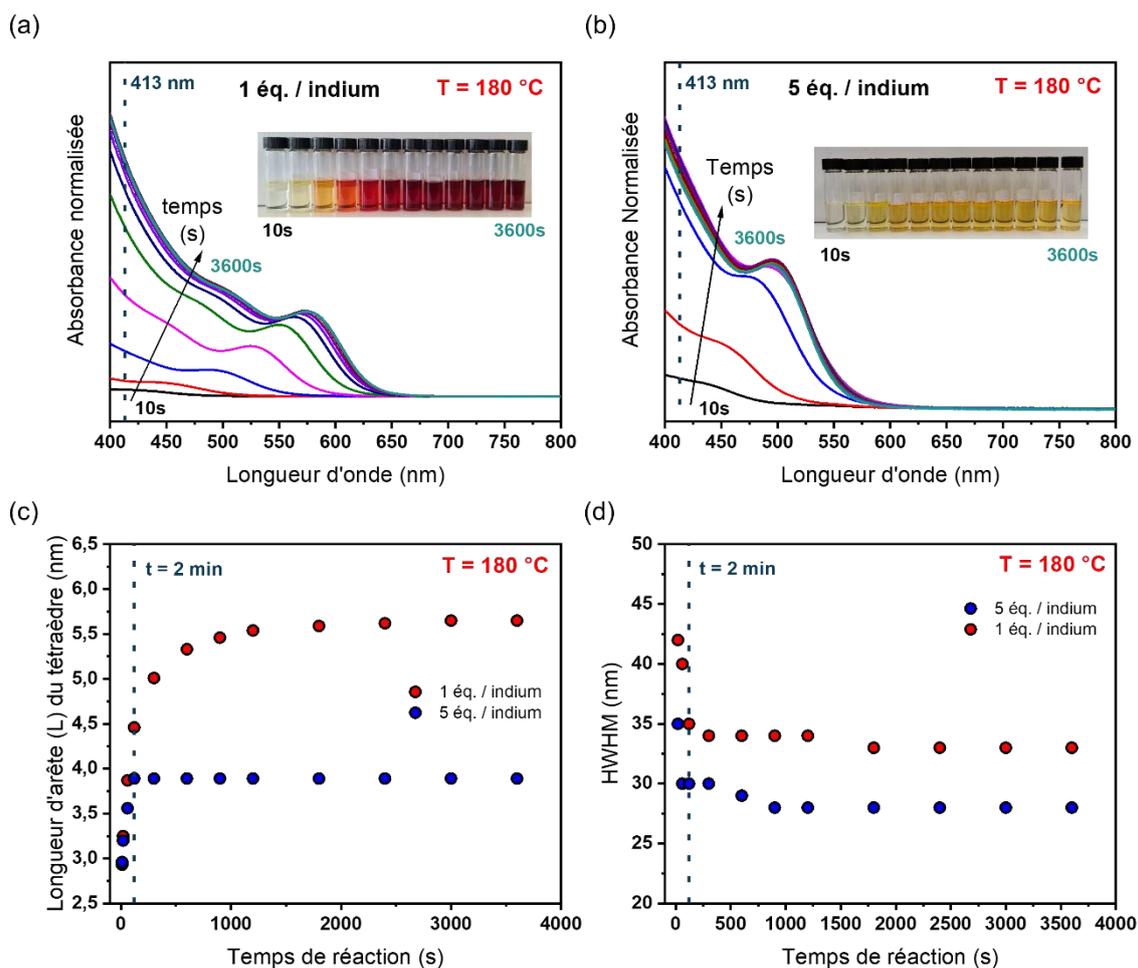


Figure 88 : Évolution temporelle des spectres UV-Visible de prélèvements effectués lors de la synthèse de QDs InP avec a) 1 et b) 5 éq. / indium de **DIBA**. c) Variations correspondantes de la taille du tétraèdre et d) de la HWHM.

Pour comprendre le rôle exact joué par la **DIBA**, une étude RMN ^{31}P est effectuée de manière quantitative en utilisant l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) comme référence interne. Le TOPO a été recristallisé dans l'acétonitrile puis une solution de concentration 36 mmol.L^{-1} dans le toluène- d_8 anhydre a été préparée. Des prélèvements du milieu réactionnel (0,1 mL) ont été ajoutés à 0,4 mL de la solution de TOPO dans un tube RMN, ce dernier est placé dans un mélange acétate d'éthyle/azote liquide (-84 °C) afin d'éviter toutes réactions parasites.

L'utilisation de la **DIBA** entraîne l'apparition d'un pic sur le spectre RMN ^{31}P à $\delta = 79,8$ ppm (**Figure 89a**). De plus, une analyse par spectrométrie de masse par ionisation chimique haute résolution (ESI- HRMS) nous a permis de détecter plusieurs composés (**Figure 89b**) : Le pic majoritaire correspondant au solvant protoné (OLAm.H^+) $m/z = 268,2997$ ($m/z_{\text{calc.}} = 268,2999$), la **DIBA** protonée (DIBA.H^+) $m/z = 193,1700$ ($m/z_{\text{calc.}} = 193,1699$) et le signal le plus intéressant pour $m/z = 506,4232$ assigné au cation issu de la protonation du produit d'hydrolyse du composé ($\kappa^2\text{-DIBA})\text{P}(\text{NHR})$ ($m/z_{\text{calc.}}$ du composé de formule $[\text{C}_{30}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{OP}]^+ = 506,4234$). La structure ainsi que le mécanisme de formation de ce composé sont donnés sur la **figure 89c**.

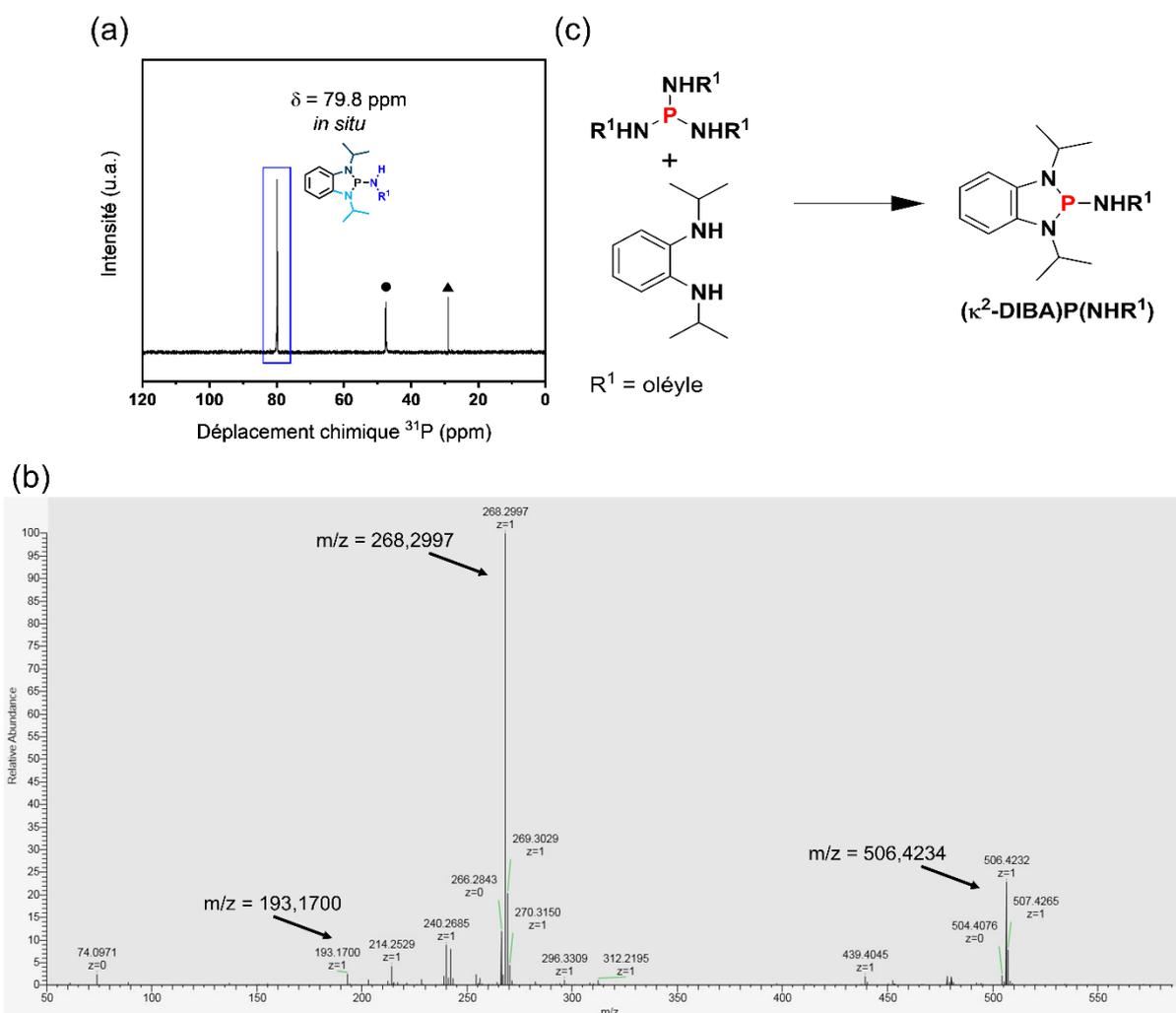


Figure 89 : a) Spectre RMN ^{31}P d'un aliquot prélevé lors de la synthèse ($t = 20$ min.) de QDs d'InP en présence de 5 éq. / indium de **DIBA** (le cercle et le triangle correspondent respectivement au TOPO et au sel de phosphonium), b) spectre ESI-HRMS obtenu lors de la synthèse des QDs InP ($[\text{DIBA}] = 5$ éq. / indium – $t = 20$ min.) et c) schéma de la réaction de transamination mettant en évidence la formation de $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P}(\text{NHR}^1)$.

La variation des spectres RMN ^{31}P obtenue au cours de la synthèse de QDs InP en présence de chlorures de zinc et d'indium dans l'OLAm avec 0, 1 et 5 éq. de **DIBA** par indium sont donnés à la **figure 90**. On remarque la présence de plusieurs signaux correspondant à des produits pontés localisés à 183 ppm et 111 ppm,^{10,35} qui sont observés du fait du faible rapport $\text{OLAm}/\text{P}(\text{DEA})_3 = 8,5$ dans ces expériences. Depuis 2016, il est maintenant largement établi (voir **Chapitre I**) que la $\text{P}(\text{DEA})_3$ (aussi

notée $P(\text{NEt}_2)_3$) subit une transamination avec l'OLAm, donnant lieu à plusieurs signaux ^{31}P dans la gamme 125 – 111 ppm, correspondant aux composés de formule générale $P(\text{NEt}_2)_{3-x}(\text{NHR})_x$ (où $0 < x < 3$ et NHR est l'OLAm déprotonée).^{10,23,24,36} Ensuite, les 3 équivalents du produit entièrement transaminé $P(\text{NHR})_3$ réduisent un quatrième équivalent et conduisent à la formation d'un équivalent d'InP ainsi que de trois équivalents de sel de phosphonium $P(\text{NHR})_4^+\text{Cl}$ (noté SP par la suite) comme l'indique l'équation-bilan présentée dans le **chapitre I (page 36)** ainsi qu'au début de ce chapitre (**équation 12**).

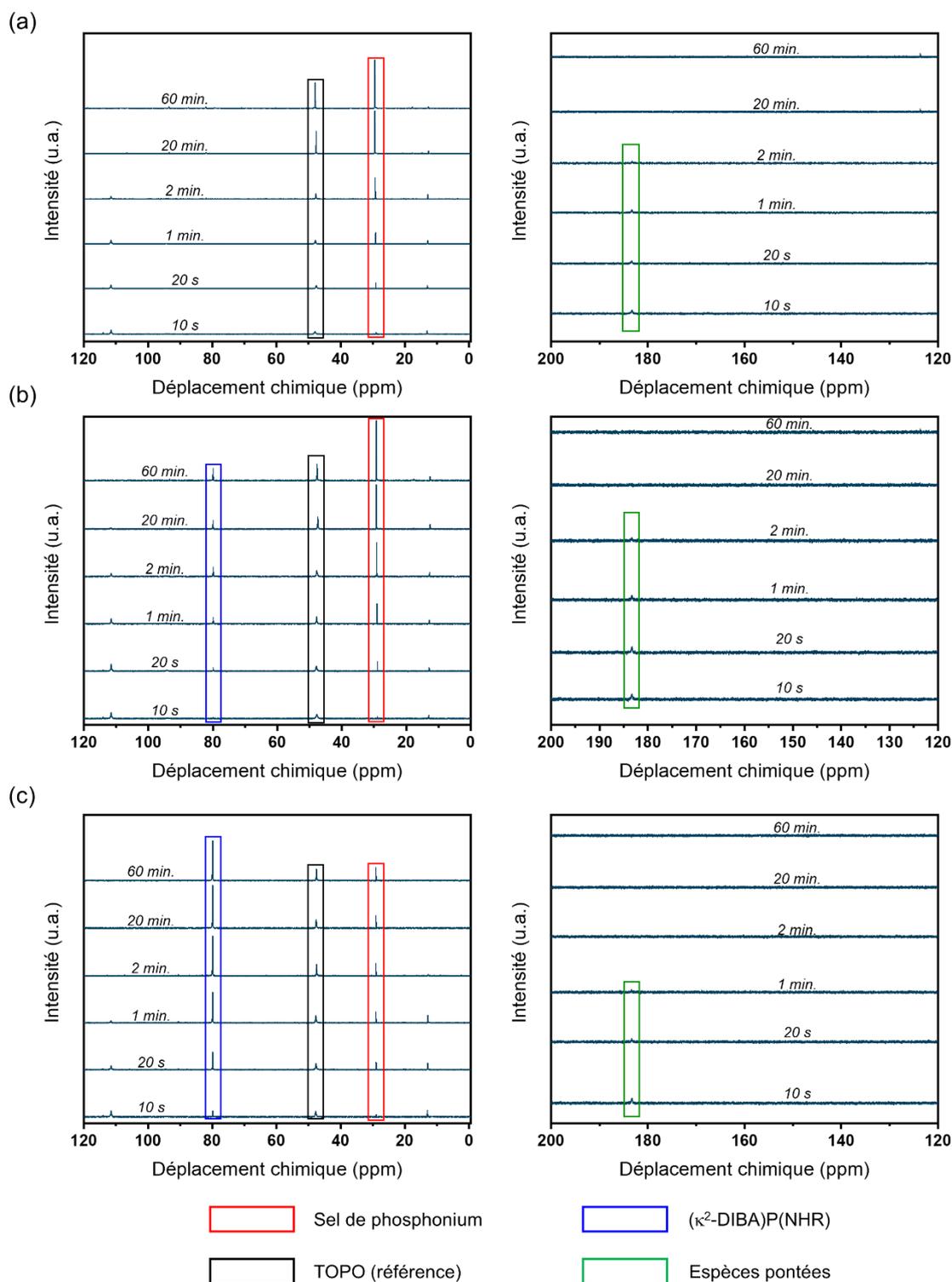


Figure 90 : Spectres RMN ^{31}P de prélèvements effectués au cours de la réaction impliquant a) 0, b) 1 et c) 5 éq. / indium de **DIBA** dans les plages 0 – 120 ppm et 120 – 200.

Les signaux apparaissant à 29 ppm sont attribués à ce SP, la dépendance temporelle de l'intégration des signaux RMN ^{31}P à 79,8 et 29,0 ppm, correspondant respectivement à $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P}(\text{NHR})$ et au SP, est donnée à la **figure 91**. Les résultats montrent qu'une quantité élevée de

DIBA (5 éq./indium) favorise la formation de $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P}(\text{NHR})$ alors qu'une faible quantité de **DIBA** (1 éq./indium) favorise la formation du SP.

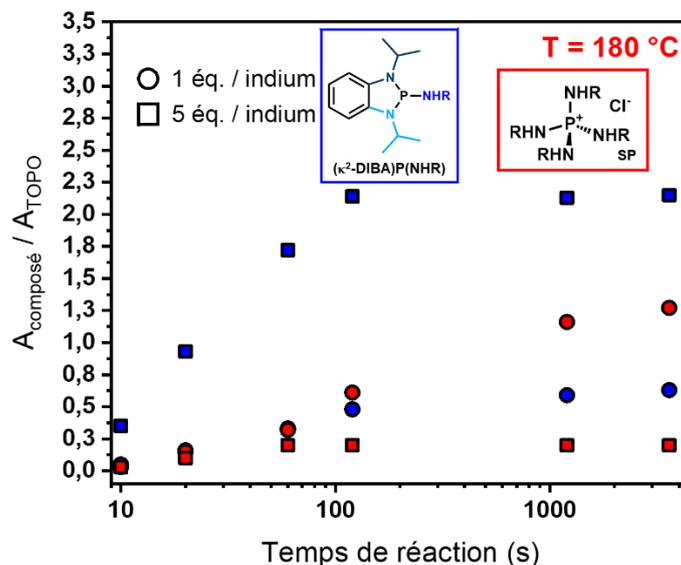


Figure 91 : Evolution du rapport des aires des signaux des composés étudiés $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P}(\text{NHR})$: bleu et pour le SP : rouge) normalisés par rapport à celle du signal de la référence interne (TOPO), pour des synthèses utilisant 1 (cercles) et 5 éq. / indium (carrés) de **DIBA**.

Il est intéressant de noter qu'en présence de chlorures d'indium et de zinc, le produit entièrement transaminé de $\text{P}(\text{DEA})_3$ n'est pas visible sur les spectres ; cependant en l'absence de sels métalliques, lorsque l'OLAm et la $\text{P}(\text{DEA})_3$ sont mélangés à 180 °C (rapport OLAm/ $\text{P}(\text{DEA})_3$ égal à 8,5), le composé tris-(oléylamino)phosphine est bien visible ($\delta_{\text{P}(\text{NHR})_3} = 98$ ppm). Cette observation est présentée sur la **figure 92a** pour l'utilisation de 0 éq. / indium et sur la **figure 92b** pour 5 éq. / indium de **DIBA**. Ceci semble donc indiquer que l'espèce transaminée est directement consommée, soit pour former des unités InP, soit pour former le composé $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P}(\text{NHR})$.

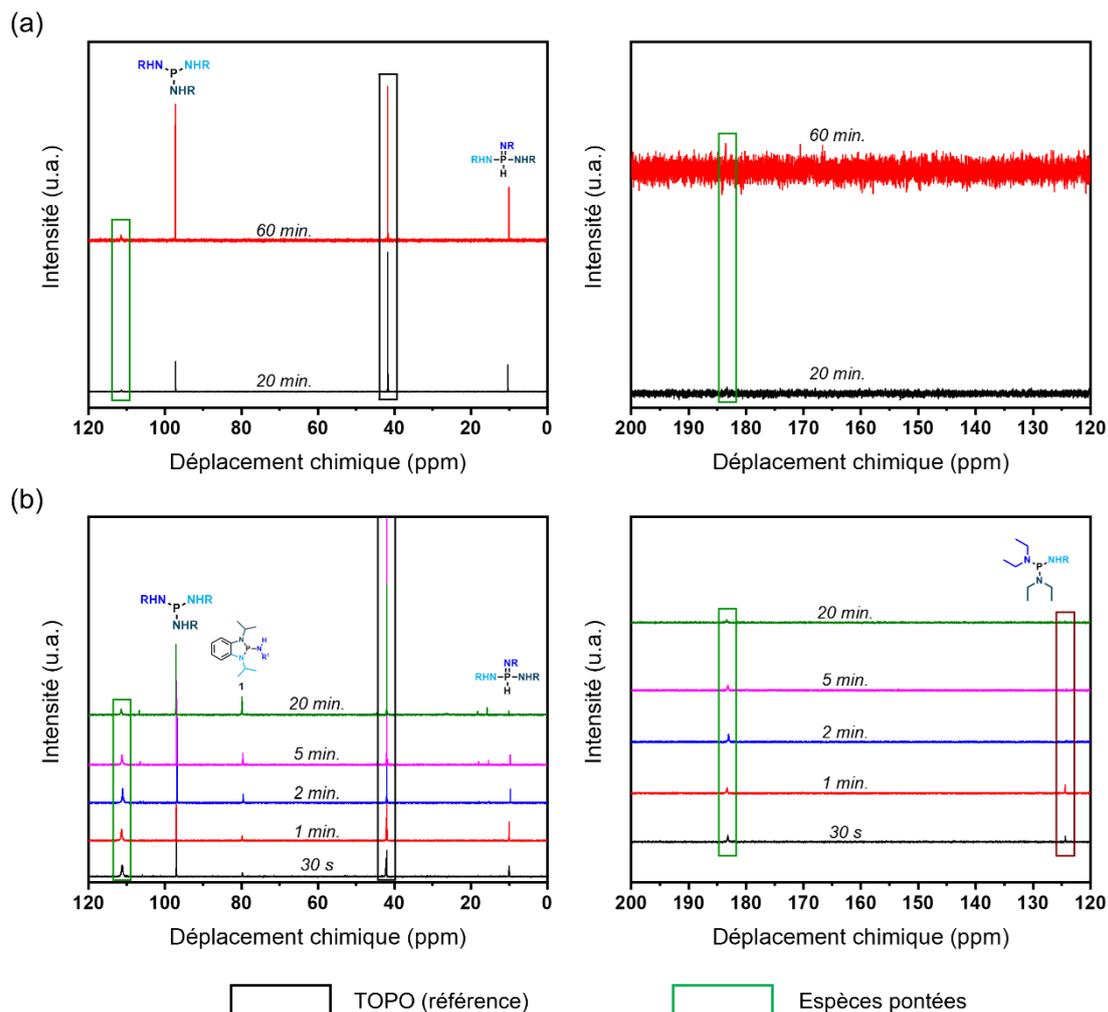


Figure 92 : Spectres RMN ^{31}P montrant le processus de transamination a) sans (0 éq. / indium) et b) avec (5 éq. / indium) **DIBA** (absence de sels métalliques).

La formation de $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P}(\text{NHR})$ est maintenant étudiée par spectroscopie RMN ^{31}P en solution. Cette étude est réalisée à partir de prélèvements réguliers pris au cours de la synthèse de QDs InP. Les éventuels complexes formés par les sources métalliques et le **DIBA** sont considérés comme étant labiles et il est fait l'hypothèse qu'ils ne jouent pas de rôle dans la synthèse. Les évolutions de la vitesse de réaction de formation de $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P}(\text{NHR})$ et du SP sont présentées sur les **figures 93a et b**.

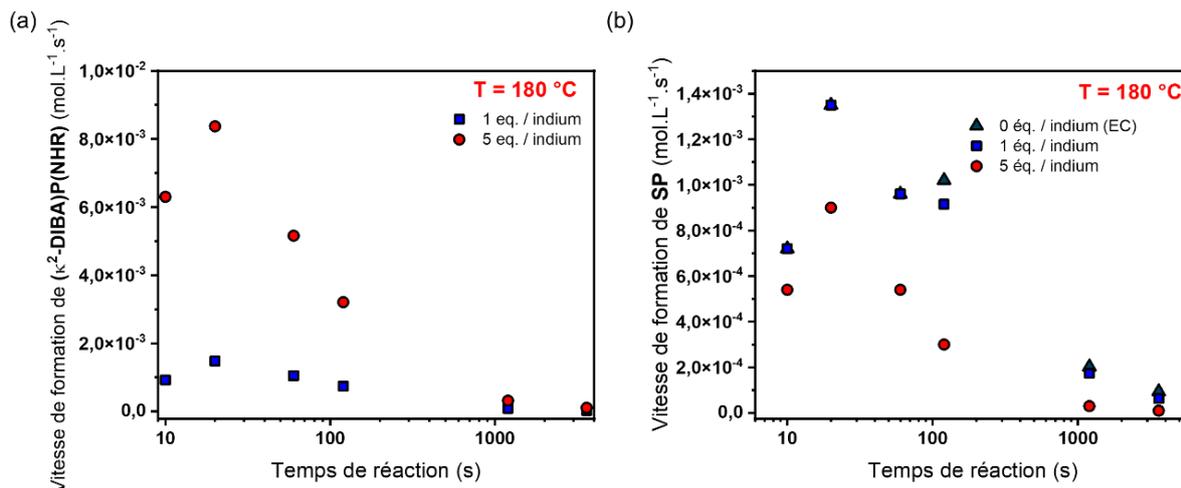


Figure 93 : Vitesses de formation a) de $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P}(\text{NHR})$ obtenu par RMN liquide ^{31}P pour 1 et 5 éq. / indium de **DIBA** et b) de SP (pour 0, 1 et 5 éq. / indium de **DIBA**).

On prend les vitesses de formation initiales, notée $v_{i, \text{RMN}}$, pour $t = 20$ s afin de laisser le temps au milieu réactionnel d'être homogène à la fois en termes de mélange des espèces et de température.

Dans le cas de l'utilisation de 0, 1 et 5 éq. / indium de **DIBA**, le rapport $v_{i, \text{RMN}}(\text{SP})/Q_0(\text{InP})$ est égal à 3. Par ailleurs, comme le montre la **figure 94** durant la totalité de la réaction, la concentration en SP (déterminé par RMN) est trois fois supérieure à celle des unités InP (déterminée par spectroscopie UV-Visible). Ces deux observations permettent de conclure à un parfait accord entre les résultats obtenus et la stœchiométrie de la réaction.

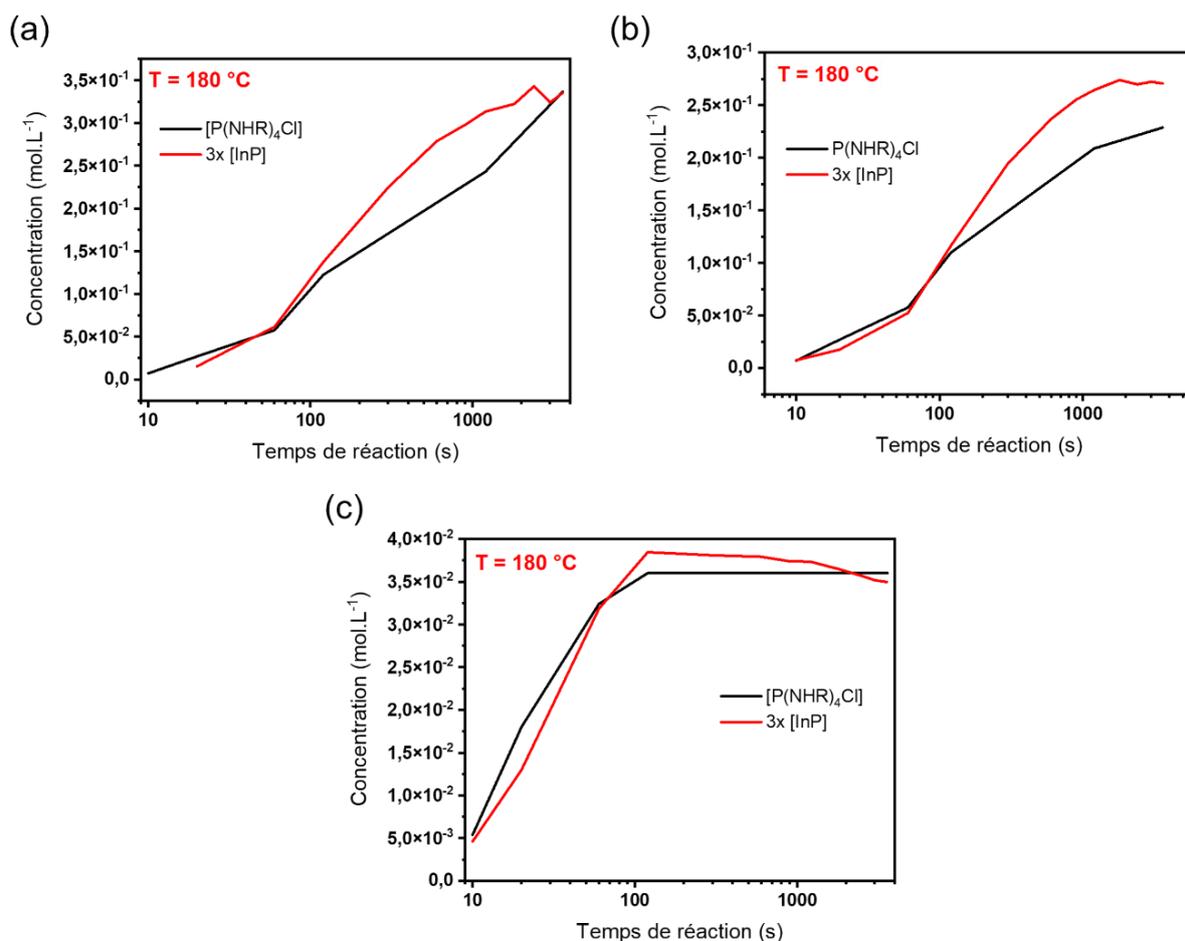


Figure 94 : Evolution temporelle des concentrations d'unités InP déterminées par spectroscopie UV-Visible ($\lambda = 413\text{ nm}$) (tracé rouge) et de SP calculées par RMN ^{31}P (référence : TOPO) avec a) 0, b) 1 et c) 5 éq. / indium de **DIBA** (les écarts entre l'unité [InP] et [P(NHR)₄Cl] proviennent probablement de l'approximation globale effectuée pour calculer les concentrations à partir du spectre UV-Visible).

En examinant plus en détail les résultats présentés sur la **figure 93**, on remarque qu'en augmentant la quantité de **DIBA** à 5 éq. / indium, la vitesse de formation de $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P(NHR)}$ est dix fois supérieure à celle observée pour le SP. De plus, la quantité de $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P(NHR)}$ est significativement supérieure à la concentration en SP durant la totalité de la durée de la réaction. Cette caractéristique explique la différence significative entre les dimensions des QDs InP dans les deux cas (0 et 5 éq. / indium). En effet, ce phénomène inhibe la transamination et par conséquent réduit la quantité d'espèces réactives, ce qui justifie que la transition excitonique se retrouve décalée vers le bleu pour 5 éq. / indium.

Cependant, pour un unique équivalent de **DIBA**, la vitesse de formation de $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P(NHR)}$ et de SP sont similaires mais la concentration en $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P(NHR)}$ est inférieure à celle du SP, laissant ainsi une quantité d'espèces réactives supérieure disponible permettant aux QDs de croître jusqu'à une taille similaire à celle de l'EC.

L'étude RMN ^{31}P combinée à l'étude de la formation des QDs par UV-Visible nous ont permis de proposer un mécanisme réactionnel impliquant deux réactions compétitives où la formation de QDs InP est contrôlée du point de vue cinétique (**Figure 95**).

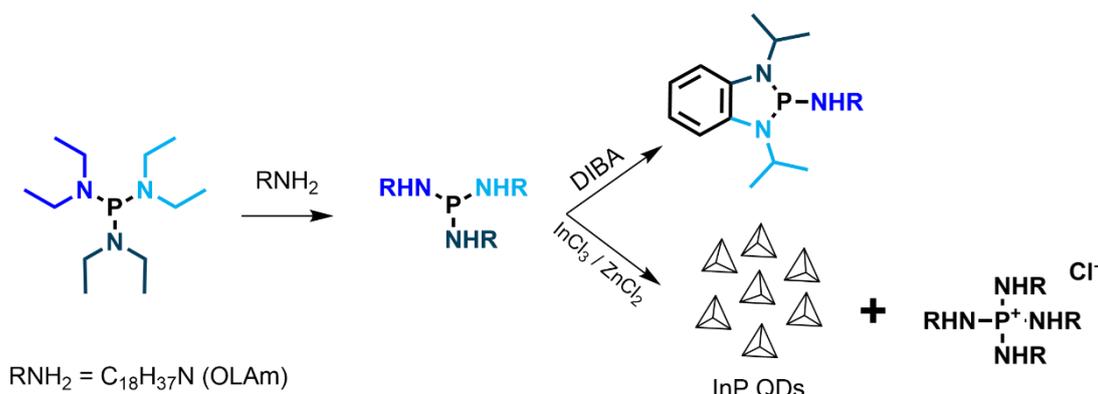


Figure 95 : Représentation schématique du mécanisme proposé expliquant le contrôle cinétique de la formation d'InP QDs.

En effet, lorsque l'on accroît la quantité de **DIBA** injectée, la vitesse de formation de $(\kappa^2\text{-DIBA})\text{P}(\text{NHR})$ est augmentée et devient grande par rapport à la vitesse de formation d'espèces phosphorées actives $\text{P}(\text{NHR})_3$ dont la concentration devient insuffisante pour permettre la croissance des cristaux existants ou la nucléation de nouveaux QDs. Ce mécanisme permet de rationaliser le comportement inhabituel de la synthèse de QDs InP utilisant des quantités variables de **DIBA**.

Avant de conclure ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'effet de la concentration en **DIBA** sur la fluorescence de QDs cœur/coquille InP/ZnS.

II.5.3. Observation de la fluorescence

Les QDs InP, du fait de la présence de défauts de surface (liaisons pendantes, etc.), ne présentent pas de signal de fluorescence induit par la recombinaison de l'exciton directement depuis les bandes de valence et de conduction mais plutôt une recombinaison depuis les pièges de surface ($\lambda_{\text{em}} > 700$ nm et PLQY < 1 %) comme le montrent les **figures 96a et b**.³⁷⁻⁴⁰ Dans le cadre de cette étude, la coquille de ZnS est utilisée comme révélateur de la fluorescence, par conséquent son optimisation n'est pas l'objet principal de cette partie. Les spectres de fluorescence enregistrés sous excitation UV pour 0, 1, 5 et 7 éq. de **DIBA** par indium sont comparés sur la **figure 96c**. On constate que les FWHM sont similaires à celles rapportées dans la littérature.^{3,24,34} Cependant, pour les faibles longueurs d'onde d'émission, les FWHM restent supérieures à celles obtenues à partir de $\text{P}(\text{TMS})_3$.^{39,41} Les rendements quantiques externes (**Figure 40c**) obtenus varient entre 45 et 60 %, ce qui est prometteur pour une utilisation dans les dispositifs d'affichage ou de visualisation. Comme en témoigne la photographie des échantillons sous excitation UV (**Figure 96d**) la quasi-totalité du domaine du visible peut être couverte par ces QDs avec comme seul paramètre variable la quantité de **DIBA**.

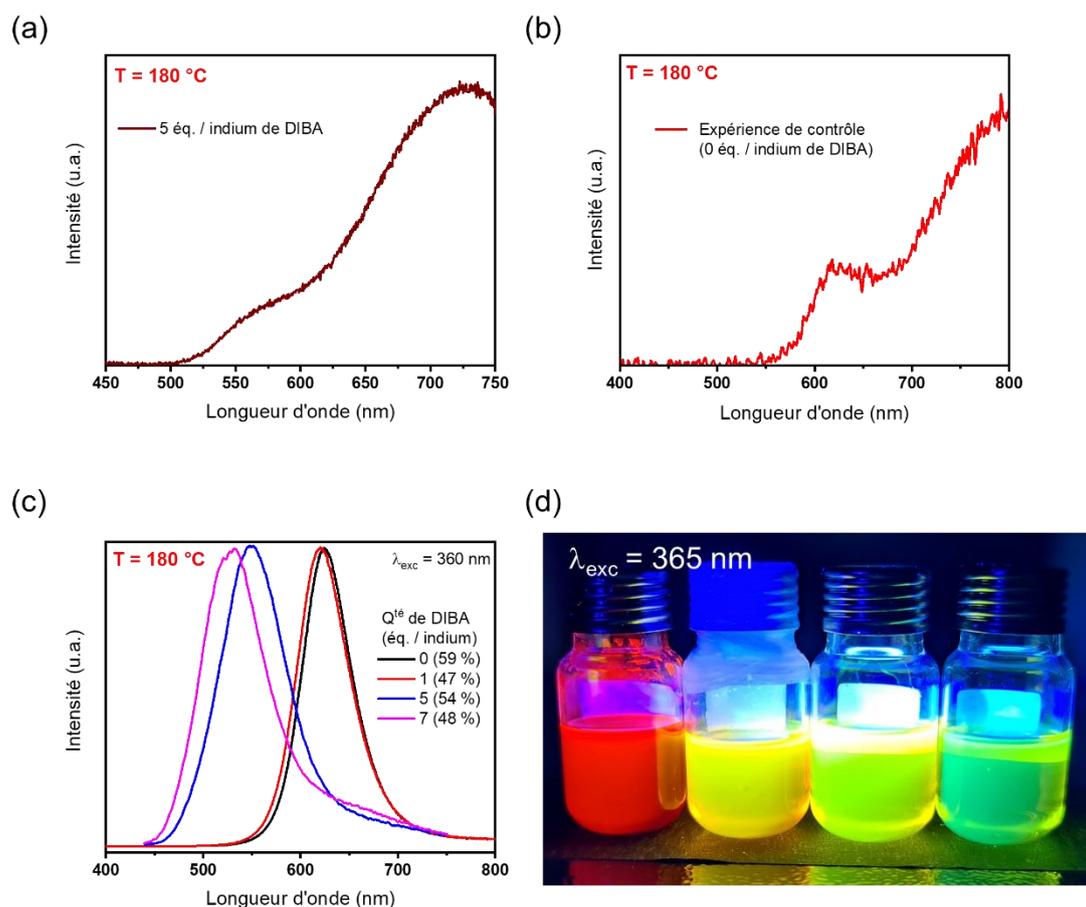


Figure 96 : Spectres d'émission de QDs InP synthétisés a) en présence et b) en absence de **DIBA**. Le signal étant très faible, le rapport bruit/signal apparaît élevé dans les deux cas. c) Spectres d'émission des QDs InP/ZnS de QDs InP/ZnS synthétisés avec 0 et 7 équ. / indium de **DIBA** (PLQY pour une excitation à 360 nm à côté de la légende - $\sim 1 \text{ g.L}^{-1}$ dans CHCl_3) et d) photographie de QDs en suspension pour, de gauche à droite, 1, 5, 7 et 7 (à partir de $\text{InI}_3 / \text{ZnCl}_2$) équ. / indium de **DIBA**.

De plus, en faisant varier la nature des sels métalliques de départ, en utilisant par exemple une combinaison $\text{InI}_3/\text{ZnCl}_2$ ou $\text{InCl}_3/\text{ZnI}_2$, la longueur d'onde peut encore être décalée vers les plus courtes valeurs (**Figure 96d**). D'après les **figures 97a** et **b**, les longueurs d'onde d'émission sont respectivement décalées de 480 nm à 502 nm respectivement pour les QDs synthétisés avec $\text{InI}_3/\text{ZnI}_2$ et $\text{InI}_3/\text{ZnCl}_2$ respectivement.

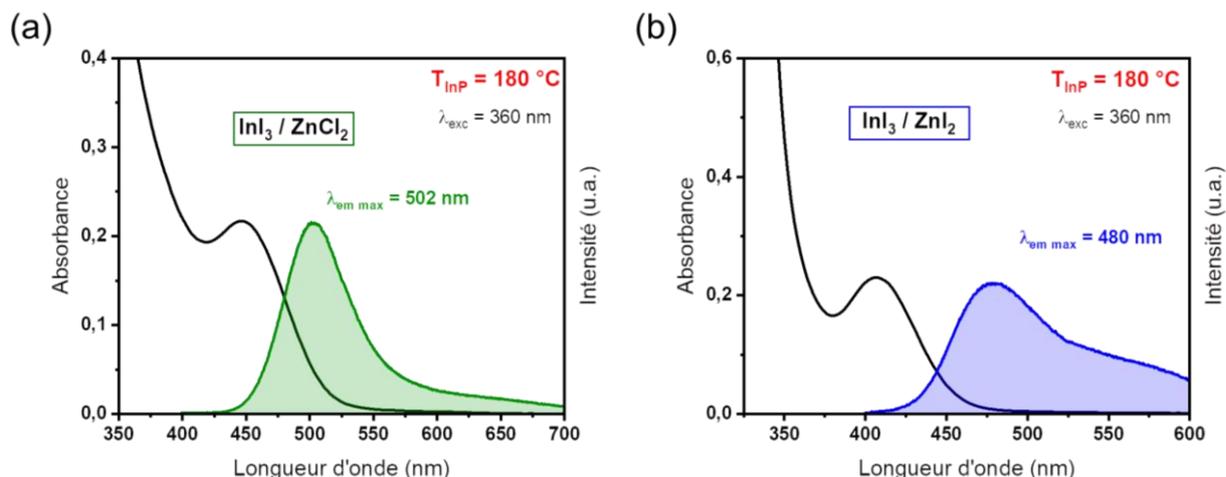


Figure 97 : Spectre UV-Visible (noirs) et spectres d'émission (couleur) de QDs InP/ZnS synthétisés à l'aide de 7 éq. /indium de **DIBA** et en variant la nature des sels métalliques, a) combinaison de InI₃/ZnCl₂ et b) InI₃/ZnI₂.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord décrit l'influence de quelques paramètres de synthèse simples, comme la teneur en zinc, la nature de l'halogénure de zinc et/ou d'indium ou la quantité de P(DEA)₃, sur la taille des QDs InP synthétisés. Il est ressorti de ces investigations que la taille pouvait être effectivement modulée grâce à la variation de la nature des sels métalliques, cependant, la distribution de taille résultante étant très grande, nous nous sommes intéressés à l'influence d'autres paramètres.

Aussi, dans un second temps, la nature de l'aminophosphine a été étudiée et il a été montré que les aminophosphines de formule générale P(NR₂)₃ présentent la même réactivité et ne permettent pas de moduler la taille des QDs. L'utilisation d'aminophosphines cycliques a permis de confirmer un mécanisme réactionnel très récemment proposé dans la littérature : la modulation de la taille des QDs InP est accessible en travaillant avec une température de synthèse de 220 °C au lieu de 180 °C plus classiquement utilisée. Toutefois il convient de souligner que le contrôle de la taille des QDs n'est pas aisé et que la distribution de taille de ces derniers est large.

Finalement, l'utilisation de diamines inhibitrices de croissance a été proposée. Plusieurs ont été testées et l'une d'entre elles, la *N,N'*-diisopropylbenzène-1,2-diamine (**DIBA**), s'est avérée très intéressante. En effet, cette diamine, injectée dans le milieu au cours de la synthèse, permet de faire varier la taille des QDs InP. En jouant sur la quantité de **DIBA** nous avons pu obtenir des longueurs d'absorption couvrant tout le domaine du visible. Le mécanisme réactionnel a ensuite été étudié au moyen de techniques de spectroscopies RMN ³¹P et UV-Visible. Nous avons conclu ce chapitre en mettant en évidence les propriétés d'émission de lumière liées à ces QDs, pour ce faire une fine coquille de ZnS a été déposée à leur surface. Des rendements quantiques externes allant de 37 à 50 % ont été enregistrés pour une longueur d'onde d'excitation de 360 nm.

Nous pouvons retenir de ces travaux que l'utilisation de DIBA est une technique nouvelle et prometteuse permettant un contrôle fin de la taille des QDs, avec comme seul paramètre variable la quantité de cette diamine.

Néanmoins, de nombreux paramètres restent encore à étudier pour aller encore plus loin dans la maîtrise de la taille et de la distribution de taille de ces nanocristaux. Par exemple, la nature du précurseur d'indium n'a pas été considérée au cours de ce travail. La variation de ce précurseur pourrait permettre d'obtenir un contrôle encore meilleur de la taille des QDs InP synthétisés. De plus, du fait de l'obtention de rendements de synthèse faibles et de transitions excitoniques assez étroites en utilisant la **DIBA**, la façon dont elle influence les cinétiques de croissance des QDs InP serait un point intéressant à explorer.

II.7. Références

- (1) Ramasamy, P.; Kim, B.; Lee, M. S.; Lee, J. S. Beneficial Effects of Water in the Colloidal Synthesis of InP/ZnS Core-Shell Quantum Dots for Optoelectronic Applications. *Nanoscale* **2016**, *8* (39), 17159–17168. <https://doi.org/10.1039/c6nr04713k>.
- (2) Bürger, H.; Goetze, U. Die Hydrolytische Spaltung von Tris(Trimethylsilyl)Derivaten Der Elemente Phosphor, Arsen Und Antimon. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12* (3), 451–457. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88698-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88698-2).
- (3) Tessier, M. D.; Dupont, D.; De Nolf, K.; De Roo, J.; Hens, Z. Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (13), 4893–4898. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02138>.
- (4) Tessier, M. D.; De Nolf, K.; Dupont, D.; Sinnaeve, D.; De Roo, J.; Hens, Z. Aminophosphines: A Double Role in the Synthesis of Colloidal Indium Phosphide Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (18), 5923–5929. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01254>.
- (5) Virieux, H.; Le Troedec, M.; Cros-Gagneux, A.; Ojo, W.-S.; Delpech, F.; Nayral, C.; Martinez, H.; Chaudret, B. InP/ZnS Nanocrystals: Coupling NMR and XPS for Fine Surface and Interface Description. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (48), 19701–19708. <https://doi.org/10.1021/ja307124m>.
- (6) Tessier, M. D.; Baquero, E. A.; Dupont, D.; Grigel, V.; Bladt, E.; Bals, S.; Coppel, Y.; Hens, Z.; Nayral, C.; Delpech, F. Interfacial Oxidation and Photoluminescence of InP-Based Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (19), 6877–6883. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03117>.
- (7) Yu, S.; Fan, X. B.; Wang, X.; Li, J.; Zhang, Q.; Xia, A.; Wei, S.; Wu, L. Z.; Zhou, Y.; Patzke, G. R. Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution with Ligand Engineered All-Inorganic InP and InP/ZnS Colloidal Quantum Dots. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06294-y>.
- (8) Dhaene, E.; Billet, J.; Bennett, E.; Van Driessche, I.; De Roo, J. The Trouble with ODE: Polymerization during Nanocrystal Synthesis. *Nano Lett.* **2019**, *19* (10), 7411–7417. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b03088>.
- (9) Nedelcu, G.; Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Grotevent, M. J.; Kovalenko, M. V. Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). *Nano Lett.* **2015**, *15* (8), 5635–5640. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02404>.
- (10) Buffard, A.; Dreyfuss, S.; Nadal, B.; Heuclin, H.; Xu, X.; Patriarche, G.; Mézailles, N.; Dubertret, B. Mechanistic Insight and Optimization of InP Nanocrystals Synthesized with Aminophosphines. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (16), 5925–5934. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02456>.
- (11) Song, W.-S.; Lee, H.-S.; Lee, J. C.; Jang, D. S.; Choi, Y.; Choi, M.; Yang, H. Amine-Derived Synthetic Approach to Color-Tunable InP/ZnS Quantum Dots with High Fluorescent Qualities. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (6), 1750. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1750-y>.
- (12) Jo, J.-H.; Jo, D.-Y.; Lee, S.-H.; Yoon, S.-Y.; Lim, H.-B.; Lee, B.-J.; Do, Y. R.; Yang, H. InP-Based Quantum Dots Having an InP Core, Composition-Gradient ZnSeS Inner Shell, and ZnS Outer Shell with Sharp, Bright Emissivity, and Blue Absorptivity for Display Devices. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3* (2), 1972–1980. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00008>.
- (13) De Mello Donega, C.; Busatto, S.; De Ruiter, M.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Albrecht, W.; Pinchetti, V.; Brovelli, S.; Bals, S.; Moret, M. E. Luminescent Colloidal InSb Quantum Dots from in Situ Generated Single-Source Precursor. *ACS Nano* **2020**, *14* (10), 13146–13160.

- <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04744>.
- (14) Srivastava, V.; Janke, E. M.; Diroll, B. T.; Schaller, R. D.; Talapin, D. V. Facile, Economic and Size-Tunable Synthesis of Metal Arsenide Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (18), 6797–6802. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03501>.
 - (15) Srivastava, V.; Duniets, E.; Kamysbayev, V.; Anderson, J. S.; Talapin, D. V. Monodisperse InAs Quantum Dots from Aminoarsine Precursors: Understanding the Role of Reducing Agent. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (11), 3623–3627. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01137>.
 - (16) Ginterseder, M.; Franke, D.; Perkinson, C. F.; Wang, L.; Hansen, E. C.; Bawendi, M. G. Scalable Synthesis of InAs Quantum Dots Mediated through Indium Redox Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *jacs.9b12350*. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12350>.
 - (17) Oberholzer, M.; Frech, C. M. Mizoroki-Heck Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Dichloro{bis[1,1',1''-(Phosphinetriyl)Triperidine]}palladium under Mild Reaction Conditions. *J. Vis. Exp.* **2014**, No. 85, 1–7. <https://doi.org/10.3791/51444>.
 - (18) Dellinger, D. J.; Sheehan, D. M.; Christensen, N. K.; Lindberg, J. G.; Caruthers, M. H. Solid-Phase Chemical Synthesis of Phosphonoacetate and Thiophosphonoacetate Oligodeoxynucleotides. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (4), 940–950. <https://doi.org/10.1021/ja027983f>.
 - (19) Vogt, H.; Wulff-Molder, D.; Ritschl, F.; Mücke, M.; Skrabei, U.; Meisel, M. Tris(Dialkylamino)Benzylphosphonium Bromides - Phosphonium Salts with Three N Atoms Configured Nearly Planar. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1999**, *625* (6), 1025–1027. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199906\)625:6<1025::AID-ZAAC1025>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199906)625:6<1025::AID-ZAAC1025>3.0.CO;2-V).
 - (20) Jackstell, R.; Klein, H.; Beller, M.; Wiese, K. D.; Röttger, D. Synthesis of Pyrrolyl-, Indolyl-, and Carbazolylphosphanes and Their Catalytic Application as Ligands in the Hydroformylation of 2-Pentene. *European J. Org. Chem.* **2001**, No. 20, 3871–3877. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200110\)2001:20<3871::AID-EJOC3871>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200110)2001:20<3871::AID-EJOC3871>3.0.CO;2-V).
 - (21) Gopalakrishnan, J. Aminophosphines: Their Chemistry and Role as Ligands and Synthons. *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, *23* (8), 291–318. <https://doi.org/10.1002/aoc.1515>.
 - (22) Jones, C.; Timm, M.; Masuda, J. D.; Xia, A. Synthesis, Characterization, and Application of Palladium Complexes Containing Bis(Aminophosphine) Ligands. *Can. J. Chem.* **2017**, *95* (10), 1041–1044. <https://doi.org/10.1139/cjc-2017-0349>.
 - (23) McMurtry, B. M.; Qian, K.; Teglassi, J. K.; Swarnakar, A. K.; De Roo, J.; Owen, J. S. Continuous Nucleation and Size Dependent Growth Kinetics of Indium Phosphide Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (10), 4358–4368. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01561>.
 - (24) Laufersky, G.; Bradley, S.; Frécaut, E.; Lein, M.; Nann, T. Unraveling Aminophosphine Redox Mechanisms for Glovebox-Free InP Quantum Dot Syntheses. *Nanoscale* **2018**, *10* (18), 8752–8762. <https://doi.org/10.1039/C8NR01286E>.
 - (25) Nifant'ev, E. E.; Zavalishina, A. I.; Sorokina, S. F.; Borisenko, A. A.; Smirnova, E. I.; Kurochkin, V. V.; Moiseeva, L. I. II. Synthesis and Stereochemistry of Hexahydro-1,3-Dimethyl-1,3,2-Diazaphosphorines. *Z. Obs. Khimii* **1979**, *49* (1), 64–74.
 - (26) Nifant'ev, E. E.; Zavalishina, A. I.; Orzhekovskaya, E. I.; Vasayanina, L. K. VII. Method of Transamidation in the Synthesis of 1,3-Dialkylhexahydro-1,3,2-Diazaphosphorines. *Z. Obs. Khimii* **1989**, *59* (4), 816–820.
 - (27) Kim, K.; Yoo, D.; Choi, H.; Tamang, S.; Ko, J. H.; Kim, S.; Kim, Y. H.; Jeong, S. Halide-Amine Co-Passivated Indium Phosphide Colloidal Quantum Dots in Tetrahedral Shape. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (11), 3714–3718. <https://doi.org/10.1002/anie.201600289>.

- (28) Owen, J. S.; Chan, E. M.; Liu, H.; Alivisatos, A. P. Precursor Conversion Kinetics and the Nucleation of Cadmium Selenide Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18206–18213. <https://doi.org/10.1021/ja106777j>.
- (29) Franke, D.; Harris, D. K.; Xie, L.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. The Unexpected Influence of Precursor Conversion Rate in the Synthesis of III-V Quantum Dots. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (48), 14299–14303. <https://doi.org/10.1002/anie.201505972>.
- (30) Igarashi, T.; Tayama, E.; Iwamoto, H.; Hasegawa, E. Carbon-Carbon Bond Formation via Benzoyl Umpolung Attained by Photoinduced Electron-Transfer with Benzimidazolines. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (50), 6874–6877.
- (31) Hintermann, L. Expedient Syntheses of the N-Heterocyclic Carbene Precursor Imidazolium Salts IPr.HCl, IMes.HCl and IXy.HCl. *Belstein J. Org. Chem.* **2007**, *3* (22).
- (32) Ould, D. M. C.; Rigby, A. C.; Wilkins, L. C.; Adams, S. J.; Platts, J. A.; Pope, S. J. A.; Richards, E.; Melen, R. L. Investigations into the Photophysical and Electronic Properties of Pnictoles and Their Pnictenium Counterparts. *Organometallics* **2018**, *37* (5), 712–719. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00564>.
- (33) Won, Y. H.; Cho, O.; Kim, T.; Chung, D. Y.; Kim, T.; Chung, H.; Jang, H.; Lee, J.; Kim, D.; Jang, E. Highly Efficient and Stable InP/ZnSe/ZnS Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nature* **2019**, *575* (7784), 634–638. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1771-5>.
- (34) Zhou, X.; Ren, J.; Dong, X.; Wang, X.; Seto, T.; Wang, Y. Controlling the Nucleation Process of InP/ZnS Quantum Dots Using Zeolite as a Nucleation Site. *CrystEngComm* **2020**, *22* (20), 3474–3481. <https://doi.org/10.1039/d0ce00078g>.
- (35) Panzer, R.; Guhrenz, C.; Haubold, D.; Hübner, R.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Weigand, J. J. Versatile Tri(Pyrazolyl)Phosphanes as Phosphorus Precursors for the Synthesis of Highly Emitting InP/ZnS Quantum Dots. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (46), 14737–14742. <https://doi.org/10.1002/anie.201705650>.
- (36) Vikram, A.; Zahid, A.; Bhargava, S. S.; Keating, L. P.; Sutrisno, A.; Khare, A.; Trefonas, P.; Shim, M.; Kenis, P. J. A. Mechanistic Insights into Size-Focused Growth of Indium Phosphide Nanocrystals in the Presence of Trace Water. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (8), 3577–3584. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00781>.
- (37) Hughes, K. E.; Stein, J. L.; Friedfeld, M. R.; Cossairt, B. M.; Gamelin, D. R. Effects of Surface Chemistry on the Photophysics of Colloidal InP Nanocrystals. *ACS Nano* **2019**, *13* (12), 14198–14207. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b07027>.
- (38) Kim, Y.; Ham, S.; Jang, H.; Min, J. H.; Chung, H.; Lee, J.; Kim, D.; Jang, E. Bright and Uniform Green Light Emitting InP/ZnSe/ZnS Quantum Dots for Wide Color Gamut Displays. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (3), 1496–1504. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02063>.
- (39) Mičić, O. I.; Sprague, J.; Lu, Z.; Nozik, A. J. Highly Efficient Band-Edge Emission from InP Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68* (22), 3150–3152. <https://doi.org/10.1063/1.115807>.
- (40) Adam, S.; Talapin, D. V.; Borchert, H.; Lobo, A.; McGinley, C.; De Castro, A. R. B.; Haase, M.; Weller, H.; Möller, T. The Effect of Nanocrystal Surface Structure on the Luminescence Properties: Photoemission Study of HF-Etched InP Nanocrystals. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (8). <https://doi.org/10.1063/1.2004901>.
- (41) Cao, F.; Wang, S.; Wang, F.; Wu, Q.; Zhao, D.; Yang, X. A Layer-by-Layer Growth Strategy for Large-Size InP/ZnSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots Enabling High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (21), 8002–8007. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03671>.

III

Vers des applications variées pour les quantum dots de phosphore d'indium

III. Vers des applications variées pour les quantum dots de phosphure d'indium	131
III.1. Introduction.....	135
III.2. Les QDs InP en photocatalyse.....	136
III.2.1. Échange des ligands de surface	136
III.2.2. Utilisation des QDs InP-574-S pour de la photo-dépollution	139
<i>Description du montage et conditions réactionnelles</i>	<i>139</i>
<i>Présentation des résultats.....</i>	<i>140</i>
III.2.3. Utilisation des QDs InP-574-S pour la photo-production d'hydrogène.....	143
<i>Description du montage et conditions réactionnelles</i>	<i>144</i>
<i>Présentation des résultats préliminaires</i>	<i>145</i>
III.3. Utilisation de QDs à base d'InP pour de leurs propriétés de photoluminescence	146
III.3.1. Étude de la croissance d'une coquille de sulfure de zinc.....	146
<i>Reproduction de la littérature.....</i>	<i>146</i>
<i>Optimisation des paramètres de synthèse</i>	<i>149</i>
III.3.2. Étude de coquilles de formules générales $ZnS_xSe_yTe_z$	155
<i>Étude de mélanges binaires ZnS_xSe_y ($z = 0$).....</i>	<i>155</i>
<i>Étude de mélanges binaires $ZnSe_yTe_z$ ($x = 0$).....</i>	<i>157</i>
III.3.3. Comptabilisation des QDs InP/ZnS avec différents milieux requis pour diverses applications	159
<i>Des QDs InP/ZnS hydro-compatibles.....</i>	<i>160</i>
<i>Fonctionnalisation des QDs InP/ZnS pour une dispersion en milieu alcoolique.....</i>	<i>162</i>
III.4. Conclusion	168
III.5. Références.....	170

III.1. Introduction

Comme détaillé dans les deux chapitres précédents, les QDs InP seuls présentent généralement des propriétés de luminescence médiocres (faibles PLQY, etc.) : ceci est le fait de leur état de surface. En effet, la présence de défauts de surface, comme la sous-coordination d'atomes à la surface des QDs va générer des états électroniques défavorisant la recombinaison radiative.¹⁻³ De plus, la haute sensibilité de la surface à l'environnement extérieur (humidité et dioxygène), entraînant l'oxydation du phosphore, les rend particulièrement fragiles.

Ce chapitre présentera, dans une première partie, l'utilisation des QDs à base de phosphore d'indium dans deux applications de photocatalyse d'intérêt au laboratoire dans le cadre d'une recherche collaborative : la photo-dépollution et la photo-production de dihydrogène. La fonctionnalisation de la surface des QDs afin de les rendre compatibles avec ces applications sera également abordée. Dans ce cas, l'extraction des porteurs de charges est recherchée permettant d'utiliser à la fois l'électron et le trou dans des réactions d'oxydoréduction (**Figure 98b**).

Ensuite, l'utilisation de QDs InP pour leurs propriétés de photoluminescence sera présentée. Nous verrons que le dépôt d'une coquille constituée d'un autre composé semi-conducteur à la surface des cœurs InP permettra d'exacerber leurs propriétés optiques en favorisant cette fois ci la recombinaison radiative (**Figure 98a**). Dans un premier temps l'étude d'une coquille de ZnS sera présentée, puis d'autres composés à base de zinc, comme ZnSe ou plus généralement $ZnS_xSe_yTe_z$ (avec $0 < x, y, z < 1$) seront discutés.

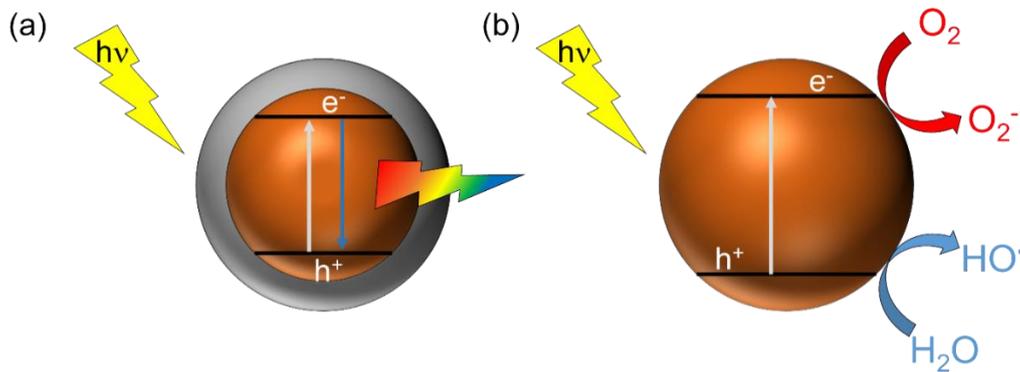


Figure 98 : a) Schéma rendant compte de la recombinaison radiative observée dans le cas de QDs cœur/coquille de type InP/coquille dans le cas d'un alignement de type I et b) de la dissociation de l'exciton avec extraction des porteurs libres (e^-/h^+) pouvant être utilisés dans des réactions redox.

Finalement, la préparation de la surface de QDs InP/ZnS afin de les rendre dispersibles dans des solvants aqueux ou alcooliques seront présentées.

III.2. Les QDs InP en photocatalyse

L'étude des QDs InP en photocatalyse a été menée en collaboration avec Dr. M. Sleiman et Y. Arbib de la thématique « Photochimie, Réactivité et Environnement » (PRE) de l'équipe Photochimie du laboratoire, dans le cas de l'étude de photo-dépollution. La photo-production de dihydrogène a été réalisée en collaboration avec Pr. J.-F. Cornet, C. Supplis et Dr. F. Gros de l'axe « Génie des procédés, Énergétique et Biosystèmes » (GePEB) de l'institut Pascal (UMR CNRS 6602).

Comme il a été explicité dans les chapitres précédents, les QDs InP ont été synthétisés par la méthode de « Hot-Injection ». Pour rappel, InCl_3 et ZnCl_2 sont solubilisés dans 5 mL d'OLAm à 120 °C sous vide dynamique. Après avoir rempli le ballon d'argon, la température est réglée à 180 °C. Une fois la température atteinte, le précurseur de phosphore (la $\text{P}(\text{DEA})_3$) est injectée rapidement. La durée de la synthèse des QDs est fixée à 20 minutes. Les QDs sont ensuite purifiés et remis en suspension dans 10 mL de chloroforme et stockés au froid (≈ 8 °C).⁴

A la fin de la synthèse, la surface des QDs InP est recouverte d'OLAm, jouant le rôle de ligand L (voir **annexe C** pour la définition des types de ligands). L'étape suivante à réaliser, que ce soit pour de la dépollution ou de la photo-production de dihydrogène est un échange de ligand afin de pouvoir disperser ces QDs dans l'eau.

III.2.1. Échange des ligands de surface

Comme reporté dans l'étude bibliographique (voir **chapitre I**), il existe des **ligands organiques** (p. ex. l'acide thioacétique) et des **ligands inorganiques** (p. ex. l'ion tellurure Te^{2-} ou sélénure Se^{2-}). Pour les applications de photocatalyse, la dissociation de la paire e^-/h^+ va être recherchée, il va donc falloir utiliser des ligands favorisant le piégeage des porteurs et évitant leur recombinaison. L'utilisation de ligands possédant des chaînes carbonées va ici être exclue du fait de leur caractère isolant,⁵ par contre des ligands plus courts possédant des niveaux d'énergie proches des bandes de valence et de conduction des QDs seront recherchés. **En se basant sur les données de la littérature, le ligand inorganique S^{2-} , qui répond aux prérequis mentionnés précédemment, a été retenu.** L'utilisation de ces molécules en tant que ligands de surface n'a été introduite qu'en 2009 par le groupe de D. Talapin travaillant sur le transport de charges entre plusieurs particules.⁵ Ils étudient des ligands de natures variées allant de simples ions à des complexes de chalcogénures de métaux (p. ex. $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ ou SnTe_4^{4-}).^{5,6}

Dans un premier temps, notre attention s'est portée sur l'étude de QDs InP présentant une transition excitonique à 574 nm (notés InP-574 par la suite). La procédure d'échange de ligands, différente de celle que nous pouvons retrouver dans la littérature^{7,8} est résumée à la **figure 99**.

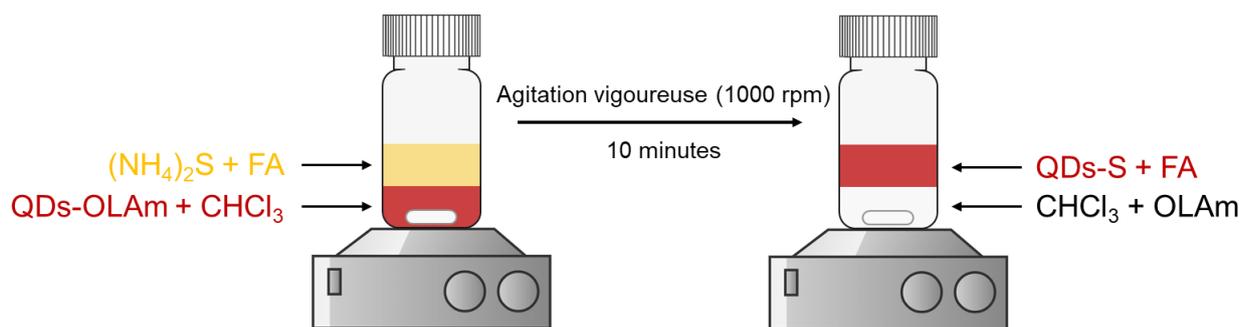


Figure 99 : Schéma de la procédure d'échange de ligands utilisée.

D'un point de vue expérimental, 5 mL d'une suspension d'InP-574 dans le chloroforme est ajoutée à une solution de sulfure d'ammonium (100 μ L de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ de concentration initiale 2,89 mol.L⁻¹ dans l'eau) dans le formamide (FA – 5 mL). Un système biphasique est alors obtenu (**Figure 100a**). Le système est ensuite placé sous agitation vigoureuse (1000 rpm) pendant 10 minutes. A la suite de cette étape, deux cycles de précipitation/re-suspension avec un mélange 1/3 (v/v) H₂O/acétone sont réalisés afin de purifier les QDs et d'éliminer l'excès d'espèces sulfurées libres. Par la suite, les QDs sont re-suspendus dans l'eau et stockés à l'obscurité à 8 °C. Le suivi de la réaction est effectué en étudiant les changements de coloration des deux phases. En effet, la phase supérieure (FA + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) initialement jaune prend une couleur rouge foncée. Le chloroforme initialement de couleur rouge foncée devient incolore (**Figure 100b**). Cela signifie que les QDs sont passés d'une phase à l'autre.

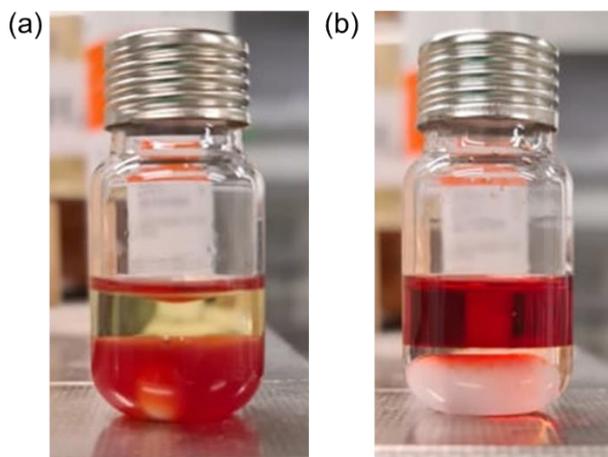


Figure 100 : Photographies des flacons contenant les mélanges bi-phasiques a) avant et b) après l'échange de ligands (10 minutes d'agitation).

Par la suite, le succès de l'échange de ligands des QDs InP-574 (notés InP-574-S) a pu être apprécié grâce à plusieurs techniques de caractérisation et observations.

Dans un premier temps, les QDs sont devenus dispersables dans l'eau, formant une suspension colloïdale stable (**Figure 101a**). Cet effet n'est pas visible sur des QDs InP-574 couverts d'OLAm. Ces observations sont cohérentes avec le passage d'une **stabilisation par effet stérique** pour les QDs InP-574 dans le chloroforme à une **stabilisation par répulsion électronique** rendue possible par la présence

des ligands S^{2-} stabilisant les QDs dans l’eau. Le potentiel zêta négatif ($\langle \zeta \rangle = -33,9$ mV) obtenu (**Figure 101b**) supporte cette hypothèse.

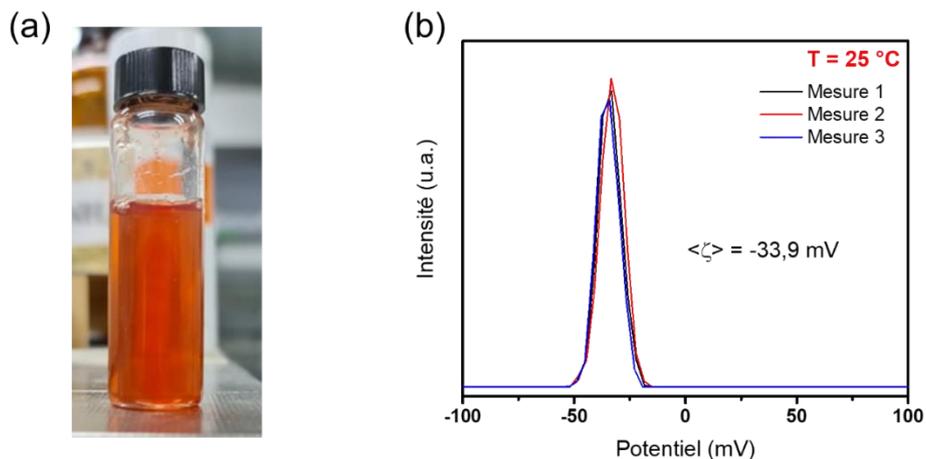


Figure 101 : a) Photographie d'une suspension de QDs InP-574-S dans l'eau et b) potentiel zêta obtenu sur cette même suspension.

De plus, comme le montre la **figure 102a**, aucun changement significatif n’est observé sur les spectres d’absorption des suspensions de QDs InP-574 et InP-574-S. Finalement, les diffractogrammes de rayons X ne révèlent pas de changement entre les QDs InP-574 avant et après la procédure d’échange de ligands, la structure de type zinc-blende est conservée (**Figure 102b**).

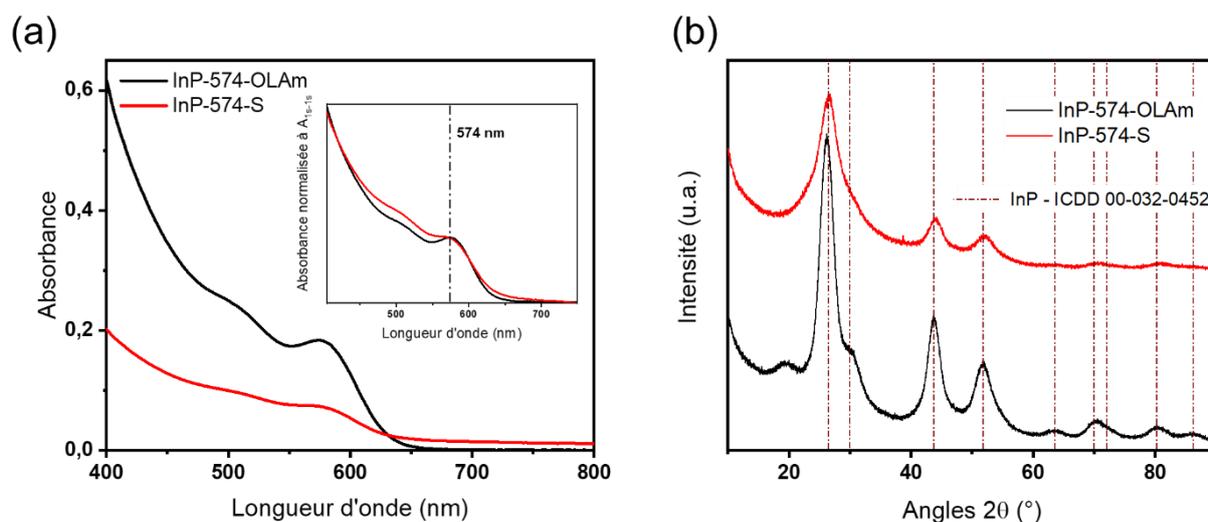


Figure 102 : a) Spectres UV-Visible des QDs InP-574 ($CHCl_3$) et InP-574-S (H_2O). b) Diffractogrammes de rayons X des QDs avant et après échange de ligands.

La première application impliquant les QDs InP-574-S que nous avons réalisée est la photo-dépollution.

III.2.2. Utilisation des QDs InP-574-S pour de la photo-dépollution

La pollution de l'air extérieur tue des millions de personnes tous les ans, de plus près de 90 % de la population se concentre dans les zones urbaines où la pollution dépasse les limites fixées par l'organisation mondiale de la santé (OMS).⁹ De ce fait, la communauté scientifique se concentre sur le développement de technologies de dépollution de plus en plus efficaces. Le but de cette étude est de déterminer si les QDs InP sont de bons candidats dans une potentielle application comme catalyseur de dégradation d'un certain nombre de polluants. Dans un premier temps, la dégradation de certains pesticides est évaluée en solution, ce qui est plus facile à réaliser expérimentalement. Ensuite, l'étude est élargie à la dégradation de composés volatils présents dans l'atmosphère (Composés Organiques Volatils (COV), NOx, etc.).

Description du montage et conditions réactionnelles

Les performances de dégradation des QDs ont été évaluées sous deux excitations photoniques différentes : sous lumière visible blanche et sous lumière UVA (365 nm). Nous avons étudié la dégradation d'un pesticide d'intérêt, l'imidaclopride (IMD). Les performances de dégradation des QDs sont comparées à celles obtenues pour un composé de référence, le dioxyde de titane (TiO₂). Le début des études de photocatalyse sur ce matériau date des années 70. Depuis lors, il fait figure de référence lorsque l'on parle de photocatalyse. Les mécanismes de dégradation de ce composé sont connus, ils sont résumés sur la **figure 103**.¹⁰

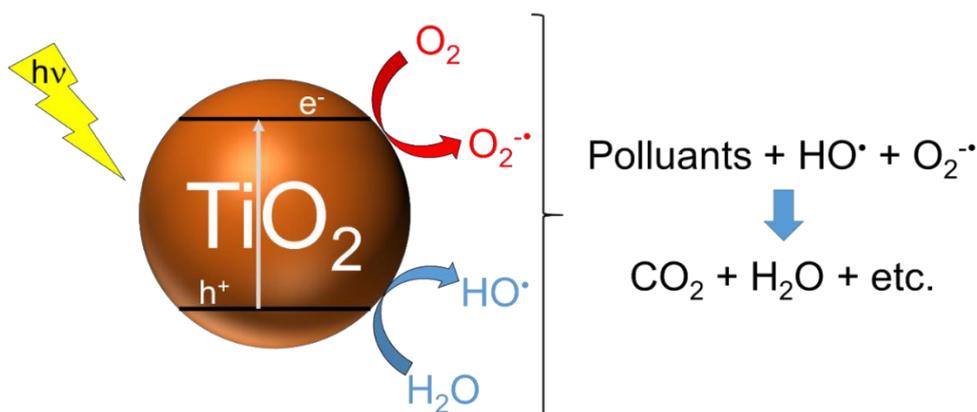


Figure 103 : Schéma reprenant le mécanisme de dégradation de polluants en présence de TiO₂ (hv = excitation UV seulement).

Le montage expérimental (**Figure 104**) permettant cette étude est constitué d'un tube fermé contenant une solution d'IMD seule dans le cas de l'expérience de référence. Dans le cas de l'étude sur les QDs (ou de TiO₂), ceux-ci sont ajoutés à cette solution avec des concentrations variables. Puis les tubes scellés sont mis dans des enceintes sous excitation UVA ou par une lumière blanche (tube fluorescent) continue.

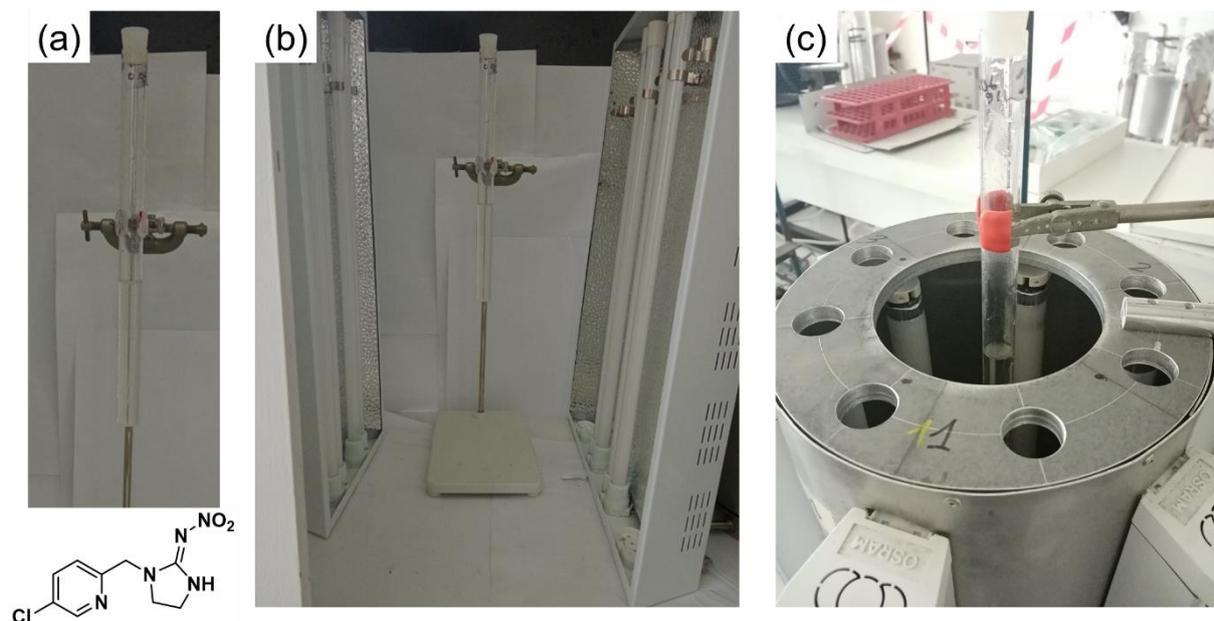


Figure 104 : a) Photographie du tube contenant la solution d'IMD seule et sa formule chimique. b) et c) Photographies des enceintes sous lumière blanche et UVA utilisées.

La dégradation de l'IMD est ensuite évaluée au moyen d'une analyse de chromatographie en phase liquide avec détecteur à barrette de photodiodes (HPLC-DAD). Les prélèvements du milieu réactionnel sont effectués toutes les deux heures et la concentration en IMD résiduel est déterminée. Ces expérimentations ont été menées par Y. Arbib, doctorante dans la thématique PRE du laboratoire.

Présentation des résultats

Dans un premier temps, nous avons comparé le potentiel de dégradation de l'IMD par des QDs et de TiO_2 pour une concentration fixée à $0,12 \text{ g.L}^{-1}$. Lorsque l'on se place dans le cas d'une source lumineuse UVA, on constate que les QDs et TiO_2 dégradent de la même manière (même vitesse de dégradation et même taux de dégradation) l'IMD. Par ailleurs, l'addition de l'un ou l'autre ne permet qu'une légère augmentation de la dégradation par rapport au cas où l'IMD est placé seul sous UVA (**Figure 105a**). En revanche, dans le cas où l'excitation est fournie par une source de lumière blanche (**Figure 105b**), le TiO_2 n'absorbe pas les photons et son potentiel de dégradation est nul, alors que dans le cas de l'utilisation de QDs, ceux-ci pouvant être excités sur une large gamme de longueur d'onde (allant jusqu'à $\approx 700 \text{ nm}$ – **Figure 105c**), on constate une dégradation efficace de l'IMD (environ 40 % de l'IMD initialement présent sont dégradés en 2 heures).

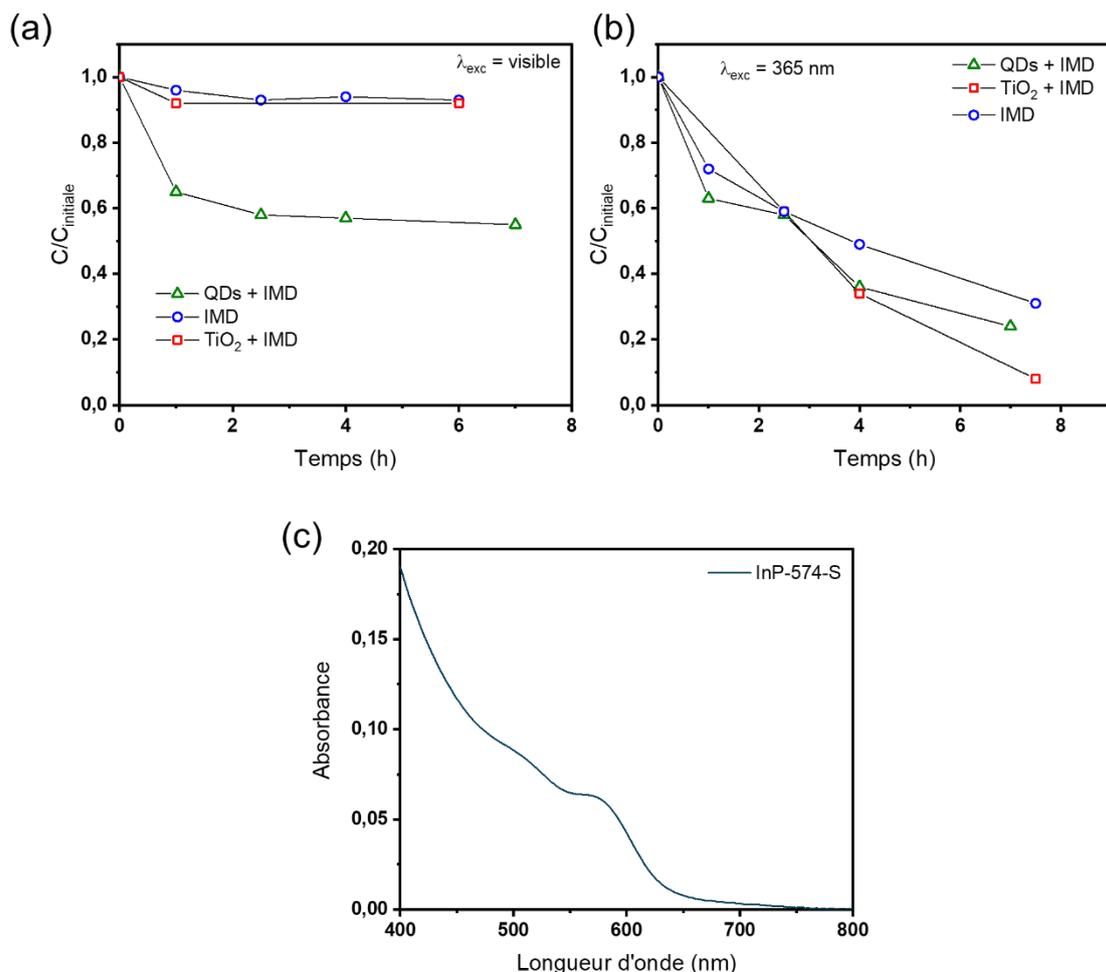


Figure 105 : Cinétiques de dégradation de l'IMD a) sous excitation par une lumière blanche et b) sous illumination UVA (365 nm) ($[InP-574-S]_m = 0,12 \text{ g.L}^{-1}$ et $[IMD] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). c) Spectre UV-Visible d'une suspension de QDs InP-574-S ($H_2O - [InP-574-S]_m \approx 0,19 \text{ g.L}^{-1}$).

Dans un second temps nous avons étudié l'influence de la concentration massique en QDs présents sur la dégradation de l'IMD. Les résultats sont reportés sur la **figure 106a** dans le cas d'une excitation par une lumière blanche et **figure 106b** pour une excitation UVA (365 nm).

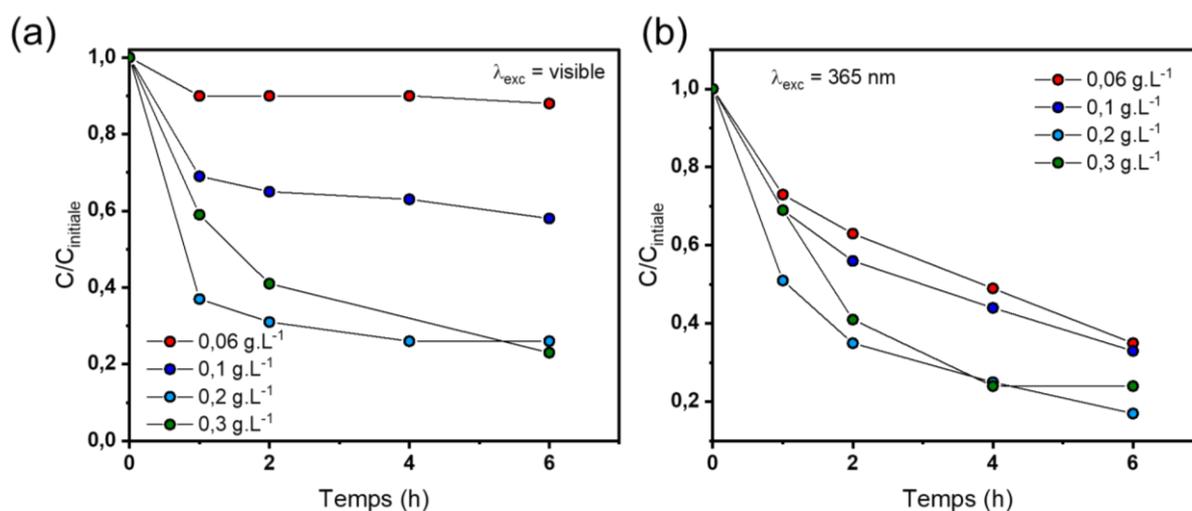


Figure 106 : Cinétiques de dégradation de l'IMD a) sous lumière visible et b) sous lumière UVA ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) en fonction de la concentration en QDs InP-574-S (de 0,06 à 0,3 g.L⁻¹) pour une concentration en IMD fixée à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

D'après les résultats obtenus pour une excitation UVA, plus la concentration en QDs augmente, plus la dégradation de l'IMD est importante. Une concentration optimale de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ est ainsi identifiée. Cette concentration permet la dégradation de 50 % de l'IMD présent en 1 heure et de 90 % en six heures.

De la même façon, $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ semble être la concentration optimale dans le cas d'une excitation dans le domaine du visible. En effet, après une heure près de 45 % de la quantité d'IMD initiale est dégradée et environ 50 % en six heures.

L'utilisation des QDs InP semble être une voie prometteuse pour la dégradation de polluants en phase liquide. Par la suite, une étude de leur efficacité sur la dégradation de COV et NOx en phase gazeuse a été imaginée. Par imprégnation, les QDs sont déposés sur un filtre, celui-ci est ensuite placé dans une enceinte hermétique et exposés à un flux de COV (ou de NOx), puis l'ensemble est placé sous excitation UVA (ou visible) continue afin d'évaluer leur potentiel de dégradation sur des composés couramment retrouvés dans l'atmosphère. Le schéma de la **figure 107** représente le dispositif mis en place pour cette étude.

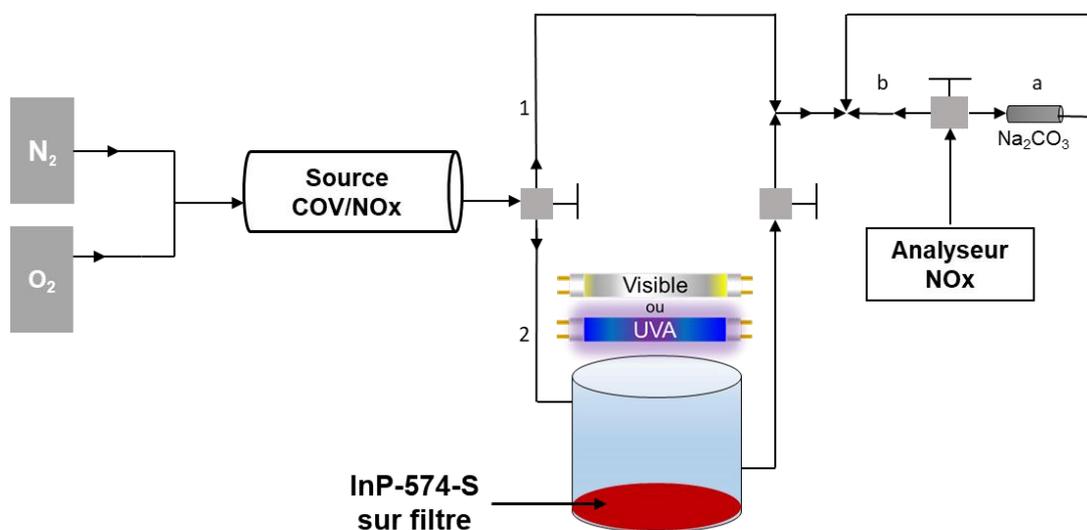


Figure 107 : Schéma de l'expérience permettant d'étudier le potentiel de dégradation des QDs InP-574-S (c.-à-d. InP-574 couverts d'ions S^{2-}) en phase solide sur divers polluants (COV ou NOx).

Il est avant tout nécessaire de déterminer le meilleur substrat pour les QDs, pour cela plusieurs types de filtres ont été testés. Les premiers, filtres classiques sans cendre, utilisés couramment au laboratoire présentent une porosité trop élevée et peu d'affinité pour les QDs, qui ne s'y fixent pas. Les filtres en cellulose semblent quant à eux permettre une rétention des QDs InP-574-S efficace. En effet, la coloration rouge du filtre, caractéristique des QDs, est encore présente après plusieurs lavages, ce qui n'est pas le cas des filtres classiques (**Figure 108**).



Figure 108 : Comparaison de la coloration résiduelle sur les filtres étudiés.

Les analyses permettant l'évaluation des propriétés photocatalytiques en phase gaz des QDs sont en cours d'études et ne seront pas présentées dans ce mémoire.

Nous pouvons retenir de ces expériences de photo-dépollution que l'utilisation de QDs InP présente des avantages, comme l'augmentation de la dégradation de molécules de références telle que l'imidaclopride et dans ce cas, les QDs pourraient représenter une alternative à TiO_2 , pour la photo-dégradation de composés sous lumière visible. Des expériences de dégradation de polluants en phase gaz pourrait permettre de développer les QDs dans ce domaine. En revanche, afin d'observer une bonne reproductibilité des expérimentations, il est nécessaire de stabiliser la surface des QDs vis-à-vis de leur oxydation. En effet, si la surface des QDs se détériore, une diminution des performances avec le temps d'utilisation sera à déplorer, cet aspect est en cours d'étude au laboratoire et ne sera pas abordé ici.

III.2.3. Utilisation des QDs InP-574-S pour la photo-production d'hydrogène

Le dihydrogène (H_2) représente une source de carburant alternative viable et écologique. Cependant afin de l'utiliser comme carburant il est nécessaire de développer des procédés de production propres et/ou renouvelables et sécurisés.

Le dihydrogène affiche des avantages certains, il présente la chaleur de combustion (ou pouvoir calorifique) la plus élevée ($141,7 \text{ MJ.kg}^{-1}$)¹¹ parmi les combustibles couramment utilisés (p. ex. $46,4$ et 43 MJ.kg^{-1} pour l'essence et le gazole respectivement).¹¹ Cependant certains désavantages freinent son utilisation. D'une part, du fait de sa faible densité à l'état gazeux ($0,09 \text{ g.cm}^{-3}$), les capacités de stockage de ce carburant doivent être très importantes, bien supérieures à celles nécessaires pour l'essence par exemple. Afin de le stocker, il est aussi possible de le comprimer, afin de le liquéfier, mais cela demande beaucoup d'énergie. Par ailleurs, le transport de dihydrogène est quasiment inexistant par rapport à d'autres carburants. La production de dihydrogène est, à l'heure actuelle, polluante (émettrice de gaz à

effet de serre). A titre d'exemple, en France, 95 % de la production de H₂ est réalisée par reformage d'hydrocarbure (p. ex. vaporeformage du méthane : $\text{CH}_{4(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}_{2(\text{g})}$).¹²

Afin de permettre la production de dihydrogène propre et renouvelable (aussi appelé dihydrogène vert), le GePEB s'est focalisé sur l'étude de sa production photocatalytique à partir de l'eau. L'énergie de dissociation de la molécule d'eau est de 2,3 eV, ce qui correspond à des longueurs d'onde inférieures à 540 nm. Cependant, comme l'eau n'absorbe pas la partie visible du spectre solaire, nous avons besoin d'ajouter au milieu des entités absorbantes. Pour les sélectionner nous nous basons sur les demi équations redox de l'eau (oxydation de la molécule d'eau et réduction des protons). Avec les systèmes disponibles aujourd'hui, il est possible de réaliser soit l'oxydation de l'eau soit la réduction des protons, mais pas les deux conjointement. Par conséquent, nous avons choisi de travailler avec un système où la réaction d'oxydation de l'eau a été remplacée par celle d'un donneur sacrificiel (l'acide ascorbique).

La présente étude est basée sur l'utilisation d'un système photocatalytique hétérogène à base de matériaux semi-conducteurs (c.-à-d. InP) avec à leur surface des ions S²⁻.

Description du montage et conditions réactionnelles

Pour cette étude, le montage expérimental (**Figure 109**) est constitué d'un photo-réacteur thermo-régulé de géométrie torique présentant une capacité de 160 mL de suspension aqueuse de QDs InP-574-S. Le réacteur est placé sous agitation, sous flux continu de gaz inerte (N₂ ou Ar) dès le début de l'expérience. Un panneau de DELs (blanches ou bleues : $\lambda_{\text{em}} = 458 \text{ nm}$), placé à 15 cm du réacteur, permet l'irradiation de la solution et par conséquent les différentes réactions photocatalytiques. Les différents gaz présents dans le photo-réacteur sont analysés au moyen d'un système d'électrovannes reliées à un micro-chromatographe en phase gazeuse (μ -GC).

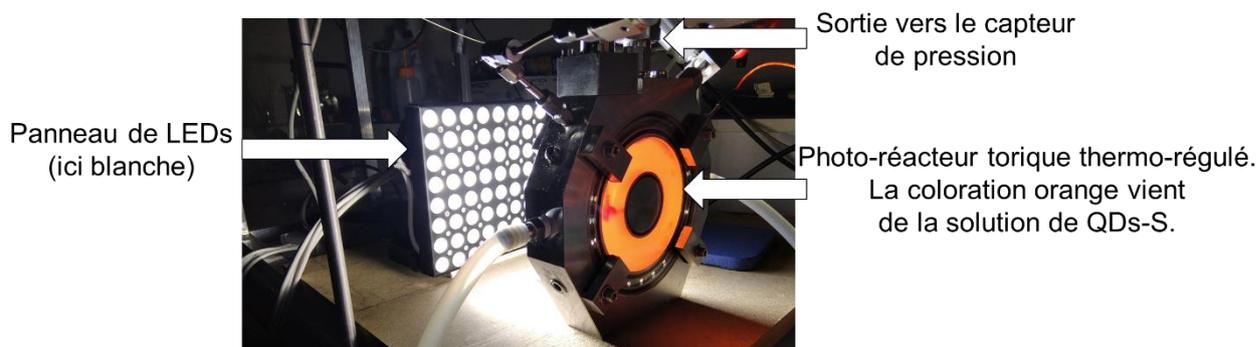


Figure 109 : Photographie du montage expérimental utilisé pour l'étude de photo-production de dihydrogène.

Pour l'étude présentée ici, nous avons pris comme travaux de référence l'étude de Yu *et al.*⁸ Notre milieu réactionnel se compose de 160 mL d'une suspension de QDs (0,5 g.L⁻¹) préalablement passée aux ultrasons, d'acide ascorbique (H₂A – 0,2 mol.L⁻¹) jouant le rôle de réducteur (donneur

sacrificiel), de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,035 \text{ mmol.L}^{-1}$) qui sert de co-catalyseur de réduction des protons, le pH du milieu est ajusté à 4,3 par ajout de soude.

Les demi réactions mis en jeu au cours de ce processus sont données sur le schéma réactionnel (Figure 110).

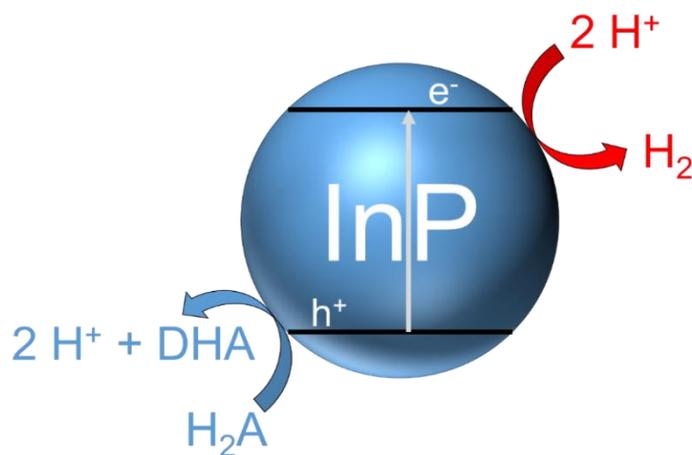


Figure 110 : Schéma présentant les réactions mises en jeu lors du processus de production photocatalytique d’hydrogène (H_2A : acide ascorbique, DHA : acide déshydroascorbique).

Présentation des résultats préliminaires

L’étude préliminaire a consisté à analyser les gaz formés par $\mu\text{-GC}$ lorsque le système est irradié par une source de lumière. D’après ces analyses, la production de dihydrogène dans notre système est bien mise en évidence (Figure 111).

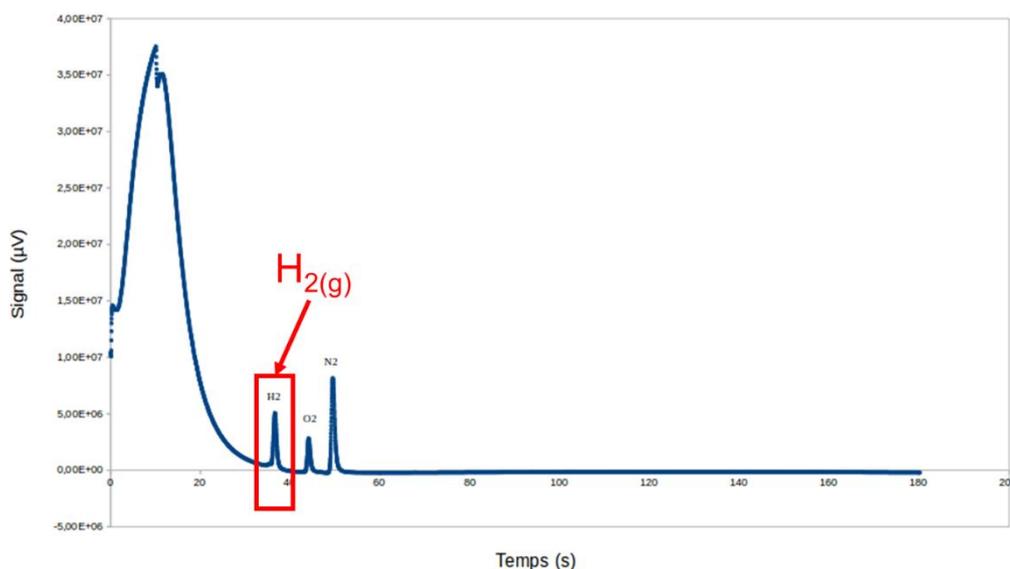


Figure 111 : Analyse $\mu\text{-GC}$ des gaz présents dans le photo-réacteur après illumination.

Dans le cas de la photo-production de dihydrogène, de longs développements sont encore à prévoir pour rendre cette option envisageable industriellement. En effet, à terme, la production de dihydrogène doit pouvoir être réalisée directement à partir des molécules d’eau, sans molécules

organiques sacrificielles. Dans le cas étudié ici, en présence d'un réducteur (acide ascorbique) la production était très faible comparé à certains catalyseurs utilisés en absence de cette espèce.

III.3. Utilisation de QDs à base d'InP pour de leurs propriétés de photoluminescence

Comme reporté déjà plusieurs fois dans ce mémoire, les QDs à base d'InP ne présentent qu'un faible rendement quantique de photoluminescence, pour pallier ce défaut, le dépôt d'une coquille à la surface du QDs est la stratégie la plus référencée dans la littérature.

La formation de QDs InP/coquille sera étudiée dans un premier temps et puis une application liée à ces matériaux sera détaillée.

III.3.1. Étude de la croissance d'une coquille de sulfure de zinc

Le dépôt d'une coquille de sulfure de zinc (ZnS) est la méthode la plus employée dans la littérature. Utilisée pour la première fois en 1996 par l'équipe de P. Guyot-Sionnest, cette approche a permis l'obtention de QDs CdSe/ZnS présentant un PLQY allant jusqu'à 50 %. Depuis lors, elle est devenue une méthode incontournable afin d'obtenir des QDs fluorescents de bonne qualité et utilisables dans de nombreuses applications.

La première partie de ce chapitre, comme dans le cas de l'optimisation de la synthèse de QDs InP seuls, est consacrée à la reproduction de l'état de l'art. En effet, la synthèse de QDs cœur/coquille n'ayant jamais été menée au laboratoire, il est d'abord nécessaire de reprendre les expériences existantes afin d'identifier les paramètres clés à utiliser afin d'améliorer la qualité des nanostructures synthétisées.

Reproduction de la littérature

Nous avons décidé de reprendre les travaux de Tessier *et al.*⁴ afin de synthétiser des QDs InP/ZnS. La synthèse de QDs InP/ZnS se décompose en deux étapes ; 1) la synthèse du cœur InP et 2) la synthèse par ajouts successifs d'une coquille de ZnS, qui se déroule comme suit :

1. Synthèse de cœurs InP : 20 minutes à 180 °C (voir **chapitre II**).
2. Dépôt de la coquille de ZnS : directement après la synthèse des cœurs InP (à 180 °C), 1 mL (2,2 mmol) de TOP-S (préparé par réaction quantitative du soufre (0,7182 g – 22,4 mmol) dans 10 mL (22,4 mmol) de trioctylphosphine (TOP)) et ajouté au milieu réactionnel. Celui-ci est laissé à 180 °C pendant 40 minutes. Puis la température est augmentée à 200 °C, le milieu est laissé dans ces conditions pendant une heure. A la suite de cela, 1 g de stéarate de zinc (Zn(st)₂ – 1,58 mmol) dispersé dans 4 mL d'ODE est ajouté et à la fin de l'ajout la température est augmentée à 220 °C. Après 30 minutes à 220 °C, 0,7 mL de TOP-S sont ajoutés au milieu et celui-ci est chauffé à 240 °C, pendant 60 minutes. Par la suite, 0,5 g de Zn(st)₂ (0,79 mmol) dans 4 mL d'ODE sont ajoutés à la solution et la température est réglée à 260 °C. Après 30 minutes à 260 °C,

le milieu réactionnel est refroidi et les QDs sont lavés par précipitation/redispersion à l’aide d’un mélange EtOH/CHCl₃ (v/v = 3/1). Les QDs InP/ZnS purifiés sont remis en suspension dans 10 mL de chloroforme.

Pour plus de clarté, ce protocole est brièvement résumé sur la **figure 112**. Le composé TOP-S est synthétisé en mélangeant du soufre élémentaire dans de la trioctylphosphine. La synthèse de ce composé est étudiée par RMN ³¹P en solution, les résultats sont décrits à l’**annexe D**.

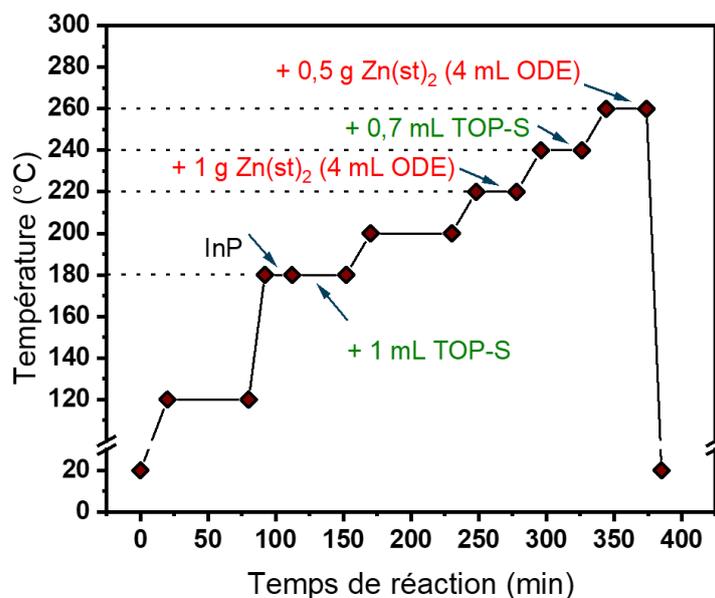


Figure 112 : Résumé du protocole de synthèse utilisé pour la synthèse préliminaire de QDs InP/ZnS.

Les QDs obtenus à la fin de cette synthèse sont caractérisés au moyen de différentes techniques. La diffraction des rayons X révèle une structure zinc blende et la microscopie électronique (STEM-HAADF) en transmission montre l’obtention de QDs tétraédriques, plus ou moins bien définis de longueur d’arête d’environ 5 nm (**Figure 113**).

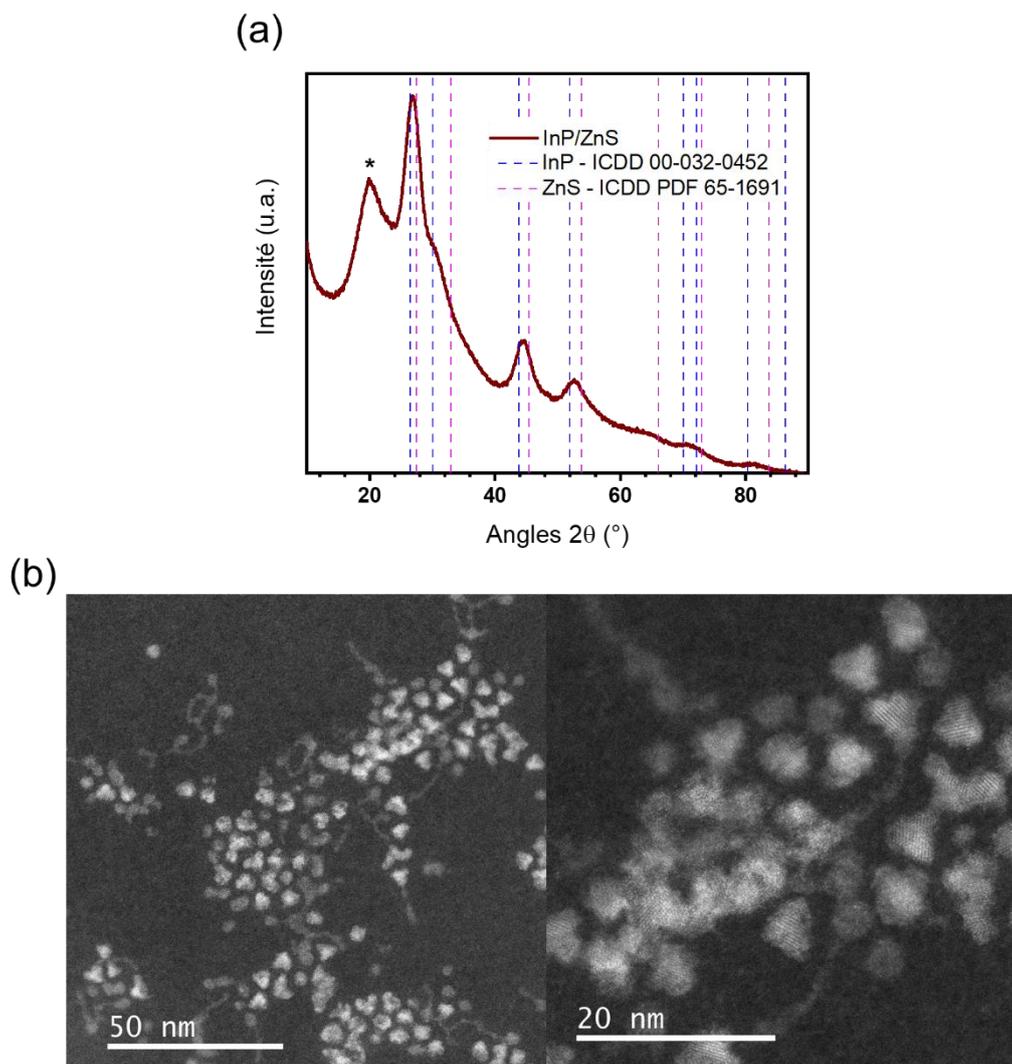


Figure 113 : a) Diffractogramme de rayons X (la contribution des ligands est mise en évidence par l'astérisque ³¹) et b) image de microscopie électronique à balayage en transmission (STEM-HAADF) de QDs InP/ZnS synthétisés.

Le spectre d'absorption des QDs InP/ZnS en suspension dans CHCl_3 se caractérise par une transition excitonique à 594 nm (HWHM = 37 nm) (**Figure 114** – tracé noir). Le dépôt de la coquille permet d'observer un signal de fluorescence constitué d'un simple pic présentant une longueur d'onde d'émission maximale centrée à 638 nm (FWHM = 60 nm) (**Figure 114** – tracé rouge).

L'étude de photoluminescence résolue en temps nous a permis de mettre en évidence une durée de vie radiative τ égale à 51 ns, valeur en accord avec celles retrouvées dans la littérature pour des QDs InP/ZnS. ^{13,14}

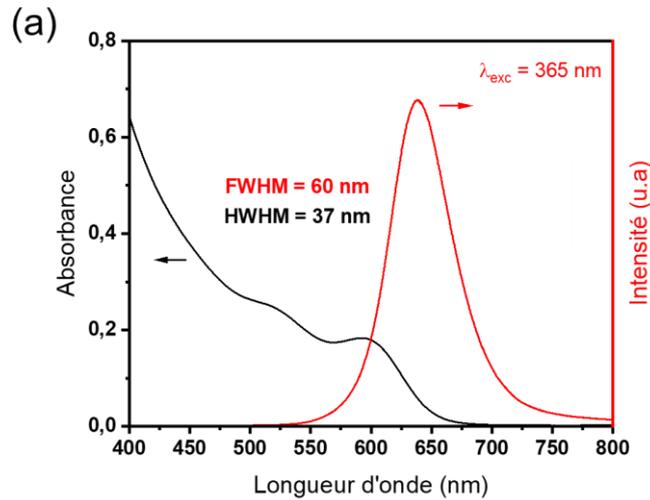


Figure 114 : a) Spectres UV-Visible (tracé noir) et de fluorescence (tracé rouge) de QDS InP/ZnS ($[QDs]_m \approx 1 \text{ g.L}^{-1}$).

Le rendement quantique de photoluminescence a aussi été évalué sur ces QDs au moyen d'une sphère d'intégration. La méthode de mesure adoptée permet de mesurer à la fois, le **rendement quantique interne de photoluminescence (PLQY)**, défini comme étant le rapport du nombre de photons émis (N_{em}) par le luminophore sur le nombre de photons absorbés (N_{abs}) par celui-ci (**Équation 14**), et le rendement quantique externe de PL ($PLQY_{ext}$), défini comme étant le rapport du nombre de photons émis par le luminophore sur le nombre de photons reçus par le luminophore (**Équation 15**).

$$PLQY = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (\text{Équation 14})$$

$$PLQY_{ext} = PLQY * Abs \quad (\text{Équation 15})$$

Où Abs est l'absorption du luminophore à une longueur d'onde considéré prenant en compte la proportion de photons incident absorbés par l'échantillon. La valeur du PLQY est donc une donnée importante rendant compte de l'efficacité de ces QDs (voir à l'**annexe A** pour une discussion sur les limitations de la mesure).

Pour ces QDs en suspension dans le chloroforme, le PLQY est égal à 34 % ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$, $0,1 \text{ g.L}^{-1}$).

Dans cette première partie, nous avons mis au point les différents précurseurs permettant le dépôt d'une coquille de ZnS à la surface de QDs InP. De plus, les analyses permettant d'attester de la qualité des QDs InP/ZnS ont elles aussi été mises au point dans cette partie. Par la suite, différents paramètres expérimentaux ont été optimisés afin de potentiellement augmenter les propriétés optiques des QDs InP/ZnS.

Optimisation des paramètres de synthèse

Dans un premier temps, comme nous avons pu le voir précédemment la synthèse de QDs InP/ZnS est assez longue et surtout peu pratique du fait de l'augmentation de la température par paliers et des divers ajouts pouvant être sources de contaminations (O_2 , H_2O , etc.). La première optimisation

faite concerne cet aspect de la synthèse. En prenant comme base les travaux de Brodu *et al.* sur InP/ZnSe,¹⁶ nous avons pu mettre au point un nouveau protocole de synthèse pour InP/ZnS. Le protocole proposé est le suivant :

1. Synthèse de cœurs InP : 20 minutes à 180 °C (voir **chapitre II**).
2. Dépôt de la coquille de ZnS : directement après la synthèse des cœurs InP (à 180 °C), 1,4 mL (3,1 mmol) de TOP-S est ajouté au milieu réactionnel. Celui est laissé à 180 °C pendant 120 minutes. Puis la température est augmentée à 260 °C et 1,5 g (2,37 mmol) de stéarate de zinc (Zn(st)₂) dispersé dans 6 mL d’ODE et 2 mL d’OLAm sont ajoutés. Après que la température a atteint 200 °C, 0,4 mL (0,88 mmol) de TOP-S sont ajoutés goutte-à-goutte au mélange. La température est maintenue à 260 °C pendant 100 min et le milieu réactionnel est ensuite refroidi, enfin les QDs sont purifiés de la même façon que précédemment. Ce protocole est résumé sur la **figure 115**.

Les QDs InP/ZnS nouvellement synthétisés ont été caractérisés comme décrit précédemment. Les QDs cristallisent avec une structure de type zinc-blende (**Figure 116a**) et se caractérisent par une forme tétraédrique clairement définie avec une longueur d’arête moyen d’environ 4,5 nm (**Figure 116b**).

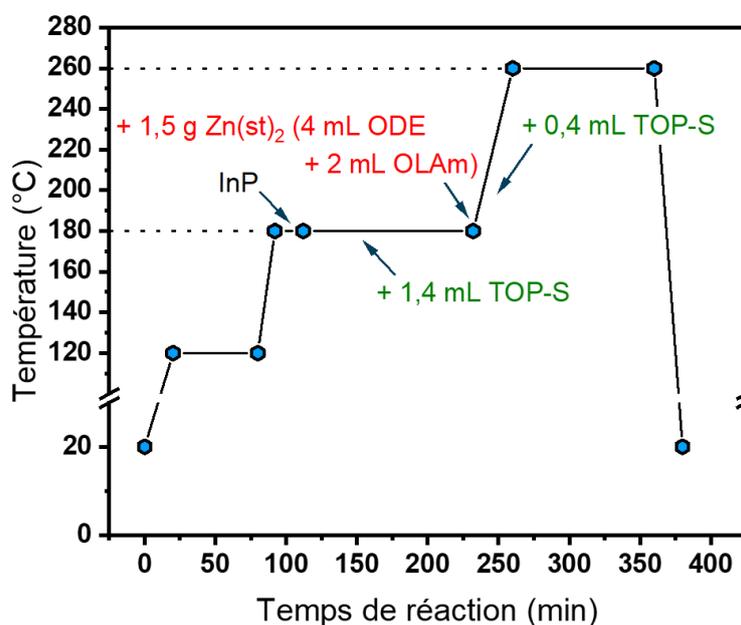


Figure 115 : Nouveau protocole de synthèse de QDs InP/ZnS.

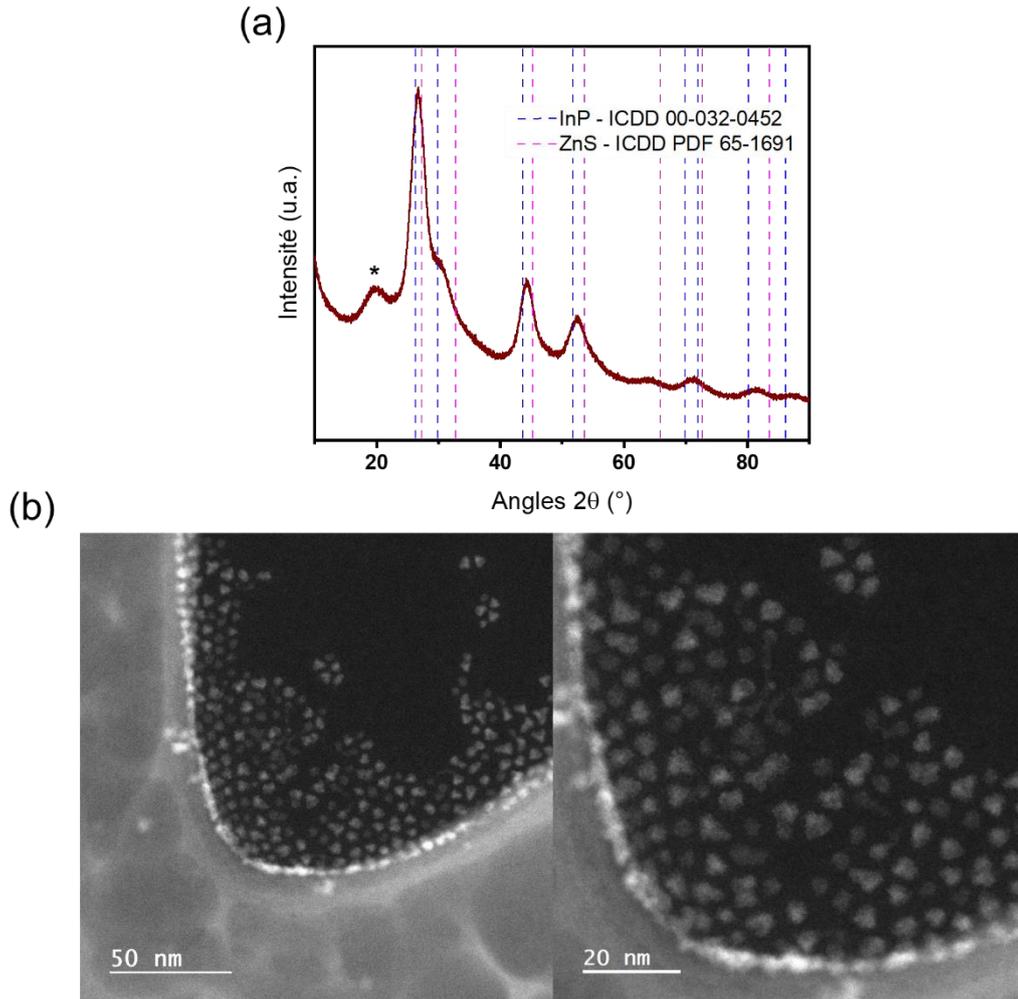


Figure 116 : a) Diffractogramme de rayons X (la contribution des ligands est signalée par l’astérisque ³¹) et b) images STEM-HAADF de QDs InP/ZnS sous différents grossissements.

D’un point de vue optique (**Figure 117**), les QDs présentent un maximum d’émission ($\lambda_{exc} = 365$ nm) centré sur 624 nm (FWHM = 59 nm) et un spectre d’absorption composé de plusieurs transitions excitoniques clairement observables ($\lambda = 510$ et 584 nm) ($HWHM_{tr. excitonique} = 34$ nm). Ces diverses valeurs sont en accord avec celles précédemment reportées (obtenues avec le premier protocole de synthèse) et avec celles citées dans la littérature. ^{4,17}

L’analyse de photoluminescence résolue en temps d’une suspension de QDs InP/ZnS ($[QDs]_m \approx 1$ g.L⁻¹) permet de mesurer une durée de vie radiative de 53 ns cohérente avec les précédents résultats. Les QDs présentent un PLQY avec des valeurs atteignant plus de 50 %.

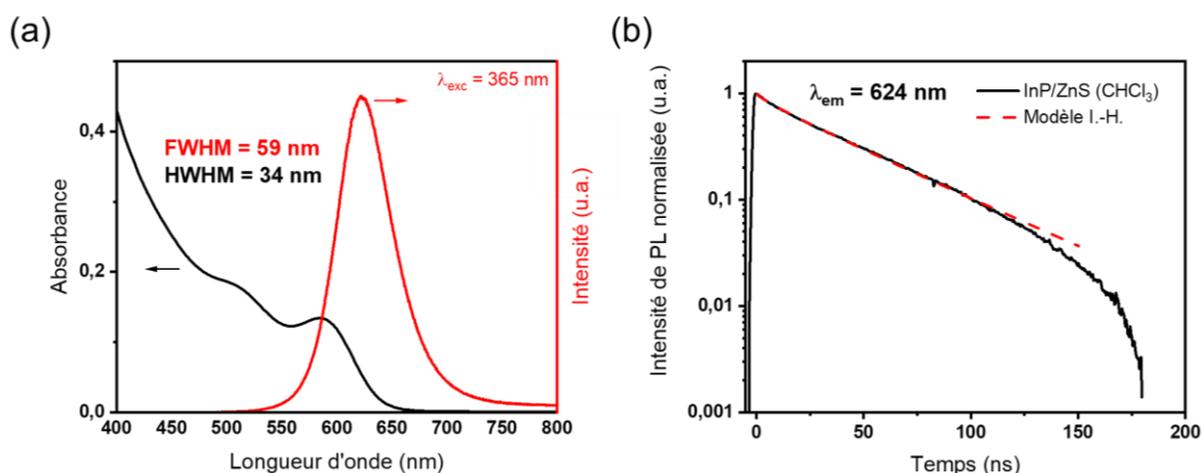


Figure 117 : a) Spectres UV-Visible (tracé noir) et de fluorescence (tracé rouge) de QDs InP/ZnS obtenus avec le nouveau protocole de synthèse ($[QDs]_m \approx 1 \text{ g.L}^{-1}$). b) Courbe de déclin de photoluminescence enregistrés à partir d'une suspension de QDs InP/ZnS dans le chloroforme (le modèle d'Inokuti-Hirayama utilisé pour la détermination de la durée de vie apparaît en trait pointillé rouge).

Les diverses caractérisations menées permettent de conclure que le nouveau protocole de synthèse est une alternative plus simple et plus efficace par rapport à celui utilisé initialement.

Par la suite, deux autres paramètres sont étudiés : **1) La température** et **2) la durée du palier final** (Figure 115).

1. Variation de la température du palier final

Pour cette seconde étude, trois températures ont été sélectionnées : 220, 260 et 300 °C. Afin de comparer les différents échantillons, nous étudierons de manière systématique la structure cristalline, les propriétés d'émission, d'absorption et le PLQY des QDs synthétisés.

Dans cette partie, les échantillons seront nommés en fonction de la température étudiée, c'est-à-dire InP/ZnS-[température] (p. ex. InP/ZnS-260 pour des QDs synthétisés à 260 °C).

Les QDs InP/ZnS-260 présentent les propriétés qui ont été décrites en **page 150** ($\lambda_{ls-ls} = 584 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 624 \text{ nm}$ et PLQY = 51 %). Comme l'attestent les **figures 118a à c**, les QDs synthétisés à 220 °C et 300 °C présentent des comportements différents. En effet, avec une température de synthèse de 300 °C, le diffractogramme des rayons X est composé de pics de diffraction bien définis mais décalés par rapport à ceux enregistrés précédemment pour InP/ZnS-260 et à ceux présentés dans la littérature.^{18,19} L'erreur liée à l'appareillage a été écartée (appareil calibré avec un composé de référence). Par conséquent, dans nos conditions de synthèse, nous pouvons supposer que d'autres réactions parasites ont lieu lors du dépôt de la coquille. De plus, les spectres UV-Visible et de fluorescence des QDs InP/ZnS-300 rendent compte de résultats fortement différents de ceux observés jusqu'ici, une longueur d'onde de transition excitonique de $\approx 545 \text{ nm}$ (HWHM $\approx 46 \text{ nm}$) et une λ_{em} de 590 nm (FWHM = 80 nm). Les phénomènes ayant eu lieu au cours de la synthèse de cet échantillon ne sont pas expliqués à l'heure actuelle.

Pour une température de palier de 220 °C, la transition excitonique et le maximum d’émission sont localisés à des longueurs d’onde similaires à celles observées pour les QDs-260. Seul un léger décalage vers les grandes longueurs d’onde est observé. Par ailleurs, la FWHM du pic d’émission des QDs-220 est plus importante que dans le cas de QDs-260, indicateur d’une moins bonne homogénéité des tailles de QDs. Les diffractogrammes de rayons X des QDs-220 et QDs-260 sont similaires et présentent tous deux des structures zinc-blende.

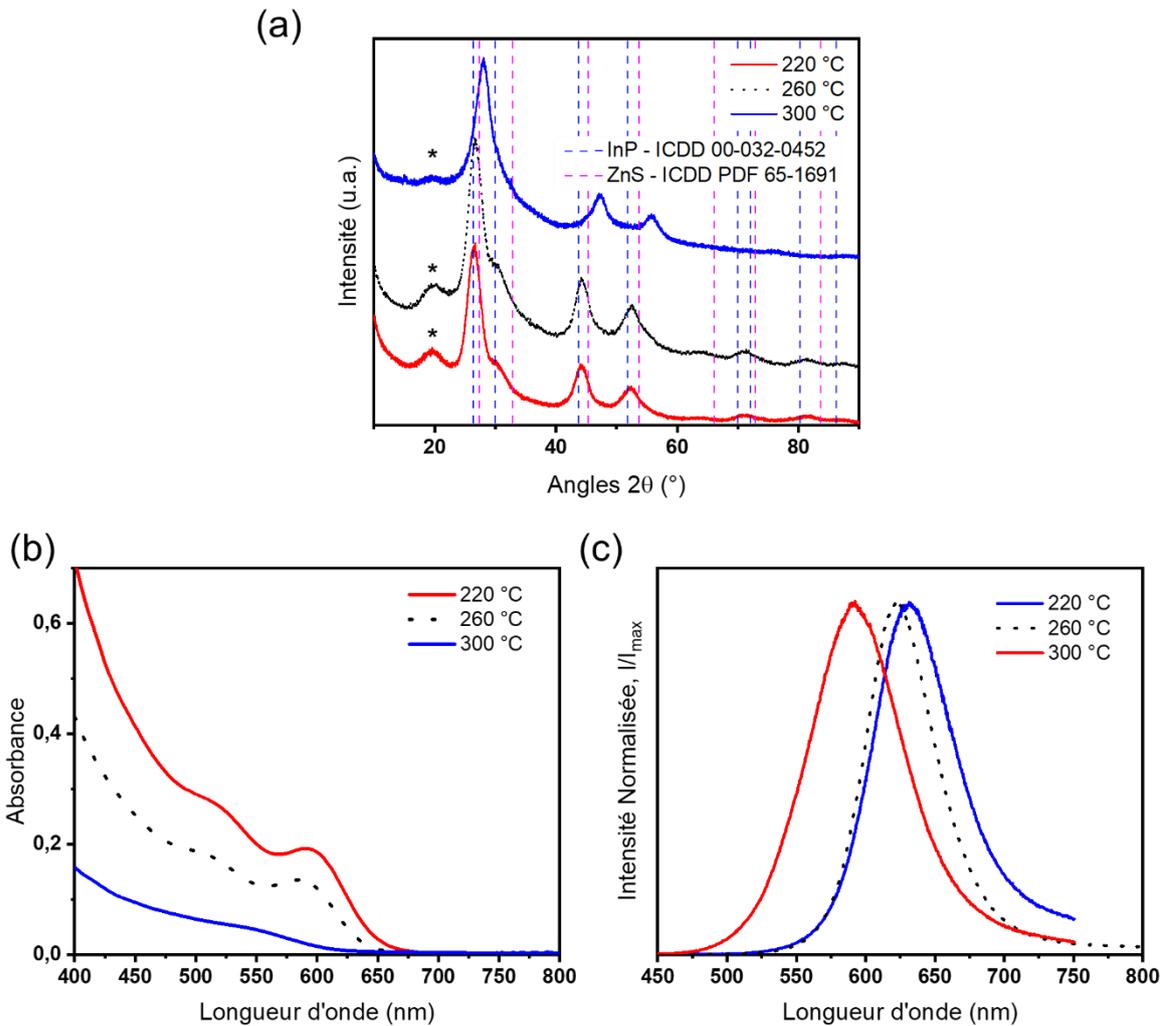


Figure 118 : a) Diffractogrammes des rayons X (la contribution des ligands est signalée par l’astérisque ³¹), b) spectres UV-Visible et c) de fluorescence des QDs-300 et QDs-220. Les données en pointillés sur chaque graphique sont les résultats obtenus pour l’échantillons QDs-260.

Au terme de cette étude, la température de palier sélectionnée pour le reste des études est 260 °C ($PLQY_{InP/ZnS-260} = 51 \%$, $PLQY_{InP/ZnS-220} = 31 \%$, $PLQY_{InP/ZnS-300}$ non évalué ; pour $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$, $[QDs]_m \sim 0,1 \text{ g.L}^{-1}$). Maintenant il est nécessaire d’étudier la variation de la durée du palier final. Ce dernier point est l’objet de la partie suivante.

2. Variation de la durée du palier final

Diverses durées peuvent être étudiées, nous avons ici choisi de manière arbitraire quatre durées différentes : 50 min, 100 min, 150 min et un cas extrême 18 heures. Comme mentionné précédemment, la température de ce palier est fixée à 260 °C.

Pour cette étude et de la même manière que précédemment les échantillons étudiés seront nommés avec la durée de ce palier. Par exemple, pour une durée de 50 minutes l'échantillon est appelé InP/ZnS-50mn (si la durée est exprimée en heure l'échantillon est marqué InP/ZnS-XXh). Pour des durées de dépôt de coquille comprises entre 50 et 150 minutes aucun changement n'est à noter sur les diffractogrammes de rayons X obtenus (**Figure 119a**). En revanche, pour une durée de 17 heures, un décalage des pics de diffraction vers les grands angles est observé. Ce dernier effet, n'est à l'heure actuelle pas expliqué.

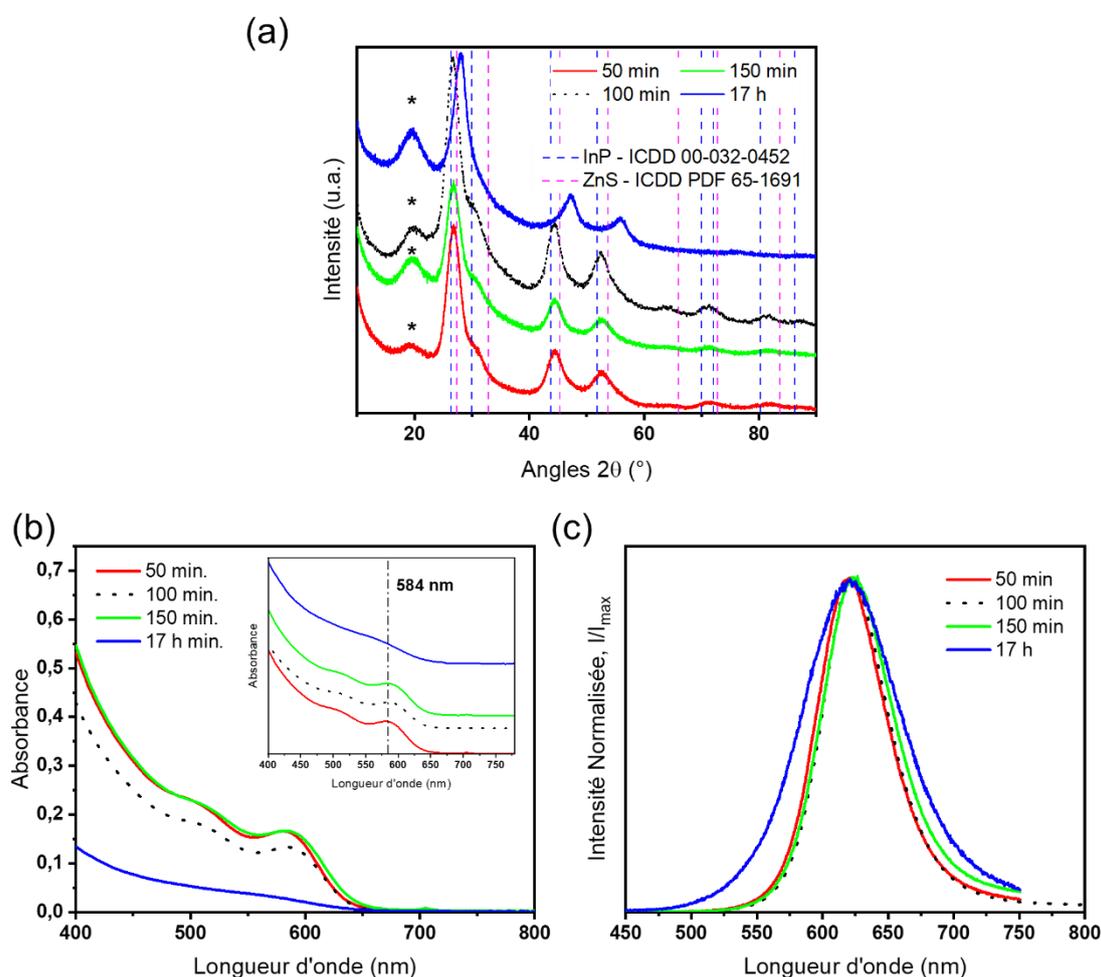


Figure 119 : a) Diffractogrammes des rayons X (la contribution des ligands est signalée par l'astérisque ³¹), b) et c) Spectres UV-Visible (en encart les spectres ont été décalés pour une meilleure visibilité) et de fluorescence des QDs-50m, QDs-150m et QDs-17h. Les données en pointillés sur chaque graphique sont les résultats enregistrés pour l'échantillons QDs-100m.

Les spectres UV-Visible et de fluorescence (**Figures 119b** et **c**) obtenus pour des durées de palier de 50, 100 et 150 minutes sont similaires. Cependant pour les InP/ZnS-150mn et InP/ZnS-17h, le spectre de fluorescence est élargi par rapport aux autres échantillons, ce qui signifie que d'autres

phénomènes entre jeu pour ces durées ayant pour conséquence l’augmentation de la distribution de tailles des QDs ou des macro/micro contraintes résiduelles.

De plus, le PLQY mesuré est maximal pour les QDs InP/ZnS-100mn ($PLQY_{InP/ZnS-100mn} = 51\%$, $PLQY_{InP/ZnS-50mn} = 25\%$, $PLQY_{InP/ZnS-150mn} = 34\%$, $PLQY_{InP/ZnS-17h}$ non évalué ; pour $\lambda_{exc} = 360\text{ nm}$, $[QDs]_m \sim 0,1\text{ g.L}^{-1}$), ce qui signifie que cette durée est, parmi celles testées, le meilleur compromis, permettant d’obtenir des QDs InP/ZnS avec des propriétés optiques optimales.

La prochaine partie de ce chapitre sera consacrée à l’étude d’autres matériaux de coquille permettant de passiver la surface des QDs InP.

III.3.2. Étude de coquilles de formules générales $ZnS_xSe_yTe_z$

Au cours de cette partie, différents systèmes tels que le séléniure de zinc (ZnSe), le tellurure de zinc (ZnTe) et le sulfure de zinc (ZnS) ainsi que des solutions solides (de formule générale $ZnS_xSe_yTe_z$) de ces derniers matériaux sont au centre de notre étude. Les propriétés cristallines de ces composés sont rappelées dans le **tableau 17**.

Tableau 17 : Résumé des propriétés cristallines des composés envisagés pour les coquilles.

	ZnS	ZnSe	ZnTe
Structure cristalline	zinc-blende	zinc-blende	zinc-blende
Paramètre de maille (Å)	5,41	5,668	6,104

Étude de mélanges binaires ZnS_xSe_y ($z = 0$)

Pour cette étude, nous avons sélectionné cinq concentrations (ZnSe : ZnS) : **(0 : 1)**, **(0,2 : 0,8)**, **(0,5 : 0,5)**, **(0,8 : 0,2)** et **(1 : 0)**. Ces diverses concentrations nous permettront d’étudier l’influence du désaccord de maille (voir **Chapitre I**) sur les propriétés optiques de ces QDs.

Le protocole utilisé pour la synthèse de QDs InP/ZnS_xSe_y est similaire à celui utilisé pour la synthèse de QDs InP/ZnS. La durée et la température de chaque étape sont quant à elles identiques. Les précurseurs de chalcogénures employés sont du TOP-S pour le soufre et du TOP-Se (préparé par réaction quantitative du sélénium (1,7687 g – 22,4 mmol) dans 10 mL (22,4 mmol) de trioctylphosphine (TOP)). Les deux précurseurs sont ensuite mélangés préalablement à leur injection dans le milieu, la quantité de matière totale en chalcogénures est fixée à 4 mmol.

Les diffractogrammes de rayons X (**Figure 120**) mettent en évidence un décalage vers les grands angles lorsque la quantité de sélénium utilisée diminue, ce qui peut s’expliquer par le fait que le paramètre de maille de ZnS est plus petit que celui de ZnSe.

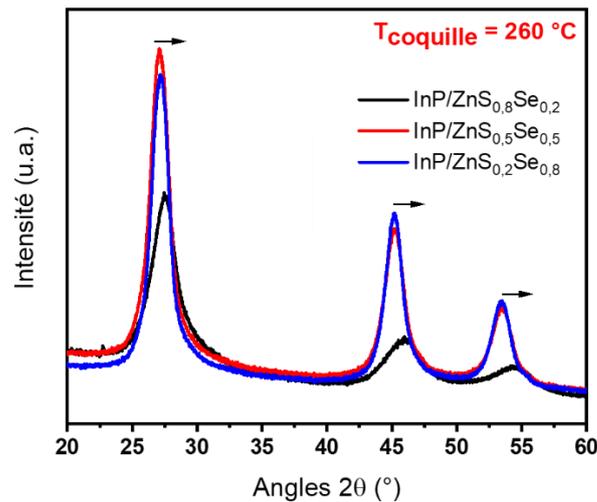


Figure 120 : Diffractogrammes de rayons X d'une série de QDs $\text{InP/ZnS}_x\text{Se}_y$.

Les spectres UV-Visible (**Figure 121a**) montrent une augmentation de l'absorbance dans le domaine du bleu lorsque la quantité de sélénium augmente, ceci s'explique par le fait que ZnSe présente une énergie de bande interdite de 2,7 eV (459 nm), inférieure à celle de ZnS (3,6 eV). De plus, on constate sur les spectres de fluorescence (**Figure 121b**) que la FWHM diminue à mesure que la concentration en sélénium augmente, ce qui est certainement dû à la diminution du désaccord de maille entre le cœur et la coquille lorsque la concentration en sélénium augmente.

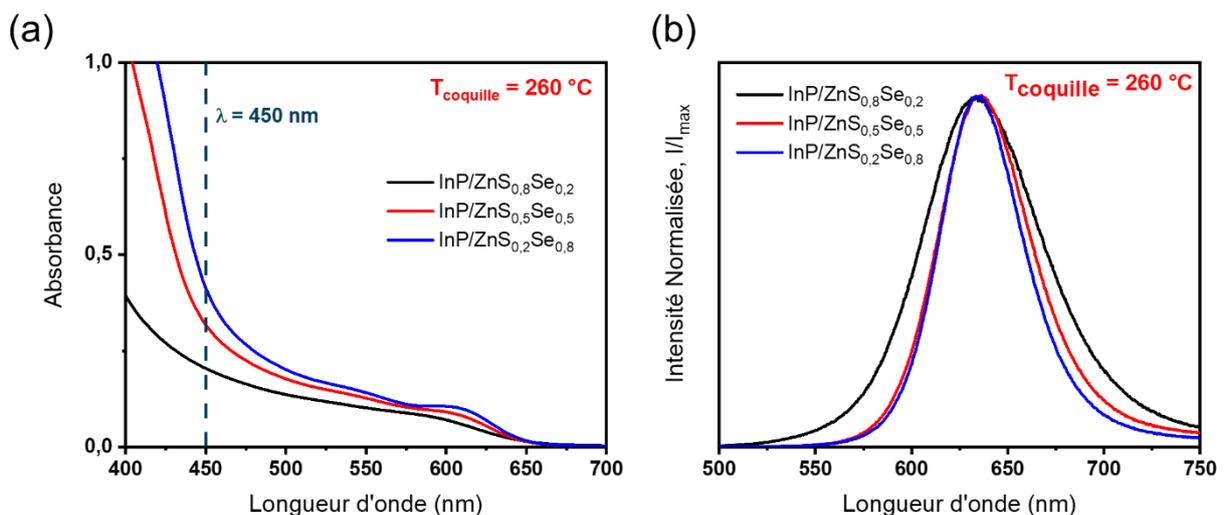


Figure 121 : Spectres a) UV-Visible et b) de fluorescence des QDs $\text{InP/ZnS}_x\text{Se}_y$ synthétisés plus haut.

Les QDs synthétisés présentent des PLQY diminuant à mesure que la quantité de sélénium augmente. En effet, on obtient : $\text{PLQY}_{\text{InP/ZnSe}_{0,2}\text{S}_{0,8}} = 48 \%$, $\text{PLQY}_{\text{InP/ZnSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}} = 28 \%$, $\text{PLQY}_{\text{InP/ZnSe}_{0,8}\text{S}_{0,2}} = 32 \%$, $\text{PLQY}_{\text{InP/ZnSe}} = 29 \%$; pour $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$).

Nous savons qu'avec les composés ZnS et ZnSe il ne sera pas possible d'obtenir une coquille présentant un désaccord de maille nul, en effet leurs paramètres de mailles respectifs sont plus faibles que celui d'InP. Aussi nous nous sommes orientés vers un autre semi-conducteur II-VI, le tellure de

zinc (ZnTe) qui présente un paramètre de maille plus grand que celui d'InP et que nous pourrions moduler en jouant sur la stœchiométrie d'un mélange $ZnSe_yTe_z$.

Étude de mélanges binaires $ZnSe_yTe_z$ ($x = 0$)

La loi de Vegard donnée par l'équation 16, a été utilisée en première intention afin de déterminer la première concentration utilisée.

$$a_{A(1-x)Bx} = (1 - x)a_A + xa_B \quad (\text{Équation 16})$$

Avec a_A et a_B sont les paramètres de mailles des composés d'étude, ici $A = ZnSe$ ($a_{ZnSe} = 5,668 \text{ \AA}$) et $B = ZnTe$ ($a_{ZnTe} = 6,104 \text{ \AA}$). Nous avons calculé une composition (ZnSe : ZnTe) de (0,54 : 0,46) afin d'obtenir une coquille présentant avec InP un désaccord de maille nul ($f = 0 \%$). Cependant la précision sur les prélèvements des précurseurs de chalcogénures ne nous permettant pas d'atteindre ces valeurs, la composition utilisée est (ZnSe : ZnTe) correspondant à (0,5 : 0,5).

Nous avons, pour ce faire, préparé une solution de TOP-Te (1 mol.L^{-1} dans la TOP) par réaction quantitative entre le tellure et la TOP. Dans un ballon monocol connecté à une rampe à vide, 1,276 g (10 mmol) de tellure élémentaire sont mis en contact de 10 mL (22,4 mmol) de TOP. Le mélange est ensuite chauffé à $275 \text{ }^\circ\text{C}$ sous argon jusqu'à la consommation complète de tout le tellure et l'obtention d'une solution limpide de couleur jaune. Cette solution est stockée en boîte à gants, les caractérisations de ce précurseur sont disponibles en **annexe D**.

Les QDs sont synthétisés de la même façon que précédemment en utilisant un mélange de TOP-Se et de TOP-Te en tant que précurseurs de chalcogénures.

La **figure 122** montre les spectres UV-Visible et de fluorescence obtenus lors de l'analyse de l'échantillon $InP/ZnSe_{0,5}Te_{0,5}$. Une faible transition excitonique large est visible autour de **620 nm** (HWHM = 56 nm). Cependant, aucun signal de fluorescence n'est observable dans la gamme 400 – 800 nm. Seul un pic d'émission large centré sur 840 nm est visible. Pour savoir si ce pic est dû à la présence de défauts de surface ou s'il s'agit bien d'une émission dans le proche infrarouge (NIR), d'autres expériences ont été menées.

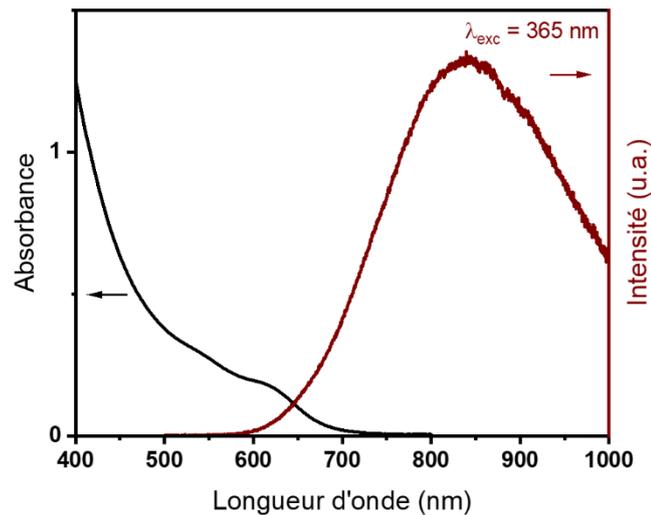


Figure 122 : Spectres UV-Visible et de fluorescence ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) des QDs $\text{InP/ZnSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ obtenus.

L'hypothèse alors avancée est la même que celle reportée dans la littérature c'est-à-dire : la réactivité du précurseur de tellure est beaucoup plus importante que celle du précurseur de sélénium,²⁰⁻²² ce qui a pour conséquence la formation de cristaux de structure hypothétique InP/ZnTe/ZnSe . Cette structure présente un alignement de bande d'énergie de type-II (voir **Chapitre I**), alignement souvent utilisé pour obtenir des QDs émettant dans le proche infrarouge (NIR).

Afin de tester cette hypothèse, nous avons, dans un premier temps, estimé la quantité de matière de nanocristaux d'InP (n_{NCx}) présents à la fin de la synthèse. Dans un second temps, nous avons procédé à la synthèse de QDs. L'équation 17 nous permet d'estimer le nombre de nanocristaux, N_{NCx} , formés en fin de synthèse.

$$N_{\text{NCx}} = \frac{n_{\text{InP}}}{V_M V_{\text{QDs}}} \quad (\text{Équation 17})$$

Les correspondances des divers termes (n_{InP} , V_M et V_{QDs}) de l'équation 17 sont données à l'annexe F. En divisant le résultat obtenu par le nombre d'Avogadro, il est possible de déterminer $n_{\text{NCx}} = 1,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

Lors de la synthèse de QDs, la quantité de tellure (TOP-Te) a par conséquent été fixée à 0,7 μmol , soit environ la moitié de la quantité de matière en NCx InP. La quantité de sélénium (TOP-Se) a été adaptée pour obtenir une quantité totale de chalcogénures de 4 mmol (comme au cours de toutes les expériences menées jusqu'ici), la quantité de tellure utilisée permet de déterminer une composition ZnSe : ZnTe de (99,8 : 0,02). La figure 123 présente les spectres UV-Visible et de fluorescence obtenus pour ces QDs $\text{InP/ZnSe}_{99,8}\text{Te}_{0,02}$.

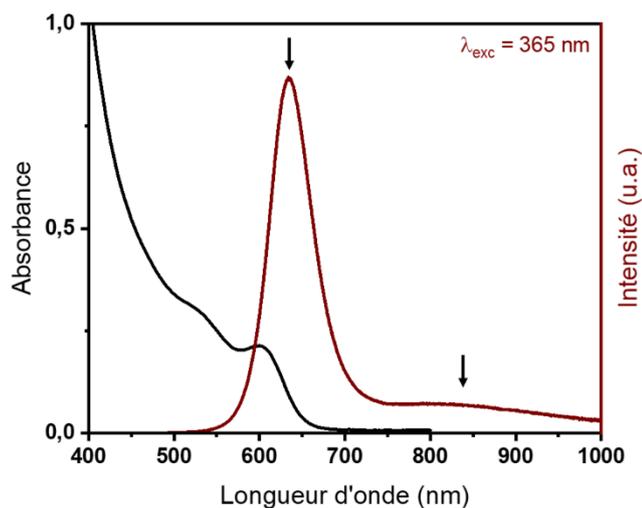


Figure 123 : Spectres UV-Visible (tracé noir) et de fluorescence (tracé bordeaux) obtenus sur des suspensions de QDs $\text{InP/ZnSe}_{99,8}\text{Te}_{0,02}$.

Le spectre de fluorescence présente deux contributions distinctes, un premier pic centré sur 633 nm (FWHM = 60 nm) et le second large centré sur 840 nm, qui est en accord avec le résultat présenté précédemment. Le premier pic est ici attribué aux QDs InP/ZnSe et le second à des QDs InP/ZnTe/ZnSe .

Afin de confirmer ceci, des mesures de temps de vie (déclin de fluorescence) ont été planifiées mais n'ont pas encore été réalisées. Les études sur les différentes compositions de coquille sont encore en développement, par conséquent pour la suite de ce mémoire, seuls les QDs InP/ZnS seront étudiés.

III.3.3. Comptabilisation des QDs InP/ZnS avec différents milieux requis pour diverses applications

Comme il a été expliqué dans les deux premiers chapitres de ce mémoire, les QDs représentent une classe de nanocristaux très intéressante du fait de leurs propriétés optiques exceptionnelles. Ils sont présents dans de nombreuses applications comme l'éclairage, l'affichage (voir **Chapitre I** partie applications), mais aussi dans la formulation d'encre pour le marquage anti-contrefaçon,²³⁻²⁵ ou encore pour le dépôt de matière active dans les transistors, les cellules solaires,²⁶⁻²⁸ etc. Cependant, du fait de la présence de ligands apolaires sur leur surface, ils ne sont pas compatibles avec les milieux de dispersion requis pour certaines de ces applications (résines acrylates, solvants alcooliques, etc.).

Par conséquent, de la même façon que pour les applications de photocatalyse, des procédures d'échange de ligands ont été mises en œuvre afin d'envisager l'utilisation des QDs dans de telles applications. Au cours de cette partie, différentes méthodes seront présentées afin de rendre les QDs InP/ZnS dispersibles dans des **solvants très polaires** tels que l'eau ou le formamide, mais aussi dans des **solvants moyennement polaires** comme les alcools. Ensuite, des applications en relation avec ces milieux de dispersion seront présentées.

Les travaux décrits ci-après sont menés afin d'incorporer les QDs InP/ZnS dans des encres fonctionnelles de natures diverses (aqueuse, alcoolique ou acrylate) au travers d'une collaboration avec Dr. A. Denneulin, Dr. A. Blayo et L. Biscaldi du laboratoire Génie des Procédés Papetiers (LGP2 – Grenoble INP – UMR CNRS 5518).

Des QDs InP/ZnS hydro-compatibles

Dans le cas où la stabilisation d'une suspension colloïdale s'effectue dans un solvant très polaire tel que l'eau, la solution la plus couramment étudiée est la stabilisation électrostatique. Par ailleurs, la méthode la plus souvent rencontrée repose sur l'utilisation de molécules contenant à la fois une fonction thiol, qui présente une très forte affinité pour la surface des nanocristaux, et une fonction acide carboxylique, orientée vers le solvant et facilement déprotonée, qui va assurer la stabilisation électrostatique (**Figure 124**).

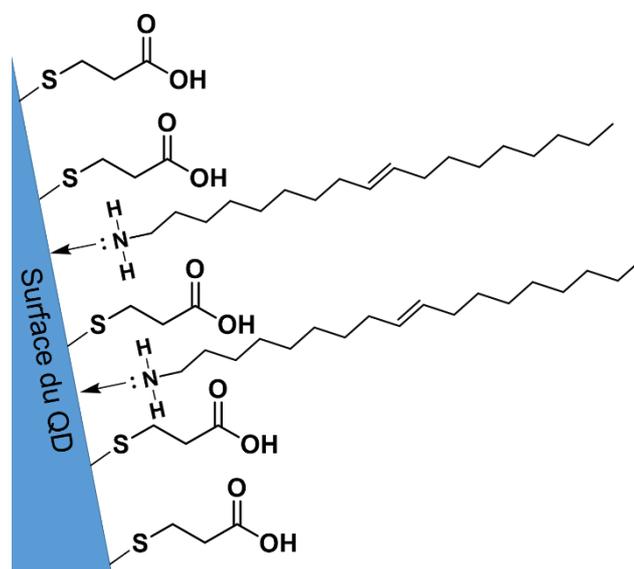


Figure 124 : Schéma de la surface des nanocristaux InP/ZnS présentant des ligands issues de la synthèse (OLAM) et des ligands de type thioacide (ici l'acide 3-mercaptopropanoïque – MPA).

La mise au point du protocole d'échange de ligands a été réalisée de manière conjointe avec Paul Legentil (ancien doctorant au laboratoire). Cette étape se déroule de la manière suivante :

- 20 mL d'une suspension de QDs InP/ZnS-OLAM dans le chloroforme (1 g.L^{-1}) constituent la phase organique,
- la phase aqueuse est composée de 3 mmol d'acide 3-mercaptopropanoïque (MPA – **Figure 125a**) mis en solution dans 10 mL d'eau dé-ionisée, afin de se placer dans les conditions où l'espèce majoritaire est le thiolate (du fait de la plus grande affinité du groupement thiolate pour la surface par rapport au groupement thiol – **Chapitre I – page 55**), le pH de cette solution est ajustée à 11 ($\text{pK}_{\text{aCOOH}} = 4,3$; $\text{pK}_{\text{aSH}} = 10,8$) par ajout d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH – 1 mol.L^{-1}). De l'eau dé-ionisée est ensuite ajoutée (*qs.* 20 mL).
- Les deux phases sont ensuite réunies et placées sous agitation vigoureuse pendant 3 heures.

- La phase aqueuse est isolée (ampoule à décanter) et lavée une fois avec 10 mL d'eau dé-ionisée.
- Afin d'éliminer le reste de ligands (MPA et OLAm libérée), la suspension est filtrée deux fois (4000 rpm ; 15 minutes) au moyen de filtres à centrifuger (AMICON Ultra-15 avec un seuil de coupure à 30 000 kDa (c.-à-d. ≈ 2 nm)²⁹), le résidu de QDs (**Figure 125b**) est ensuite récupéré et de l'eau dé-ionisée (*qs.* 10 mL) est ajoutée, produisant ainsi une suspension stable de QDs hydrodispersibles notés InP/ZnS-MPA (encart **Figure 125d**).

L'avancement de l'échange s'apprécie en observant le changement de coloration des phases aqueuse (initialement incolore puis devenue rouge dans le cas de l'étude sur des QDs émettant à 624 nm) et organique (initialement rouge puis devenue incolore) à la fois sous lumière visible et sous excitation à 365 nm. Lors de l'analyse par spectrophotométrie de la phase organique après échange, aucun signal correspondant aux QDs n'est détecté.

Après l'échange de ligands, la suspension de QDs est homogène, ceux-ci présentent un maximum d'émission ($\lambda_{em} = 632$ nm pour $\lambda_{exc} = 365$ nm) décalé par rapport aux QDs InP/ZnS-OLAm ($\lambda_{em} = 624$ pour $\lambda_{exc} = 365$ nm) (**Figures 125c et d**). Les PLQY n'ont pas été mesurés pour cette suspension aqueuse.

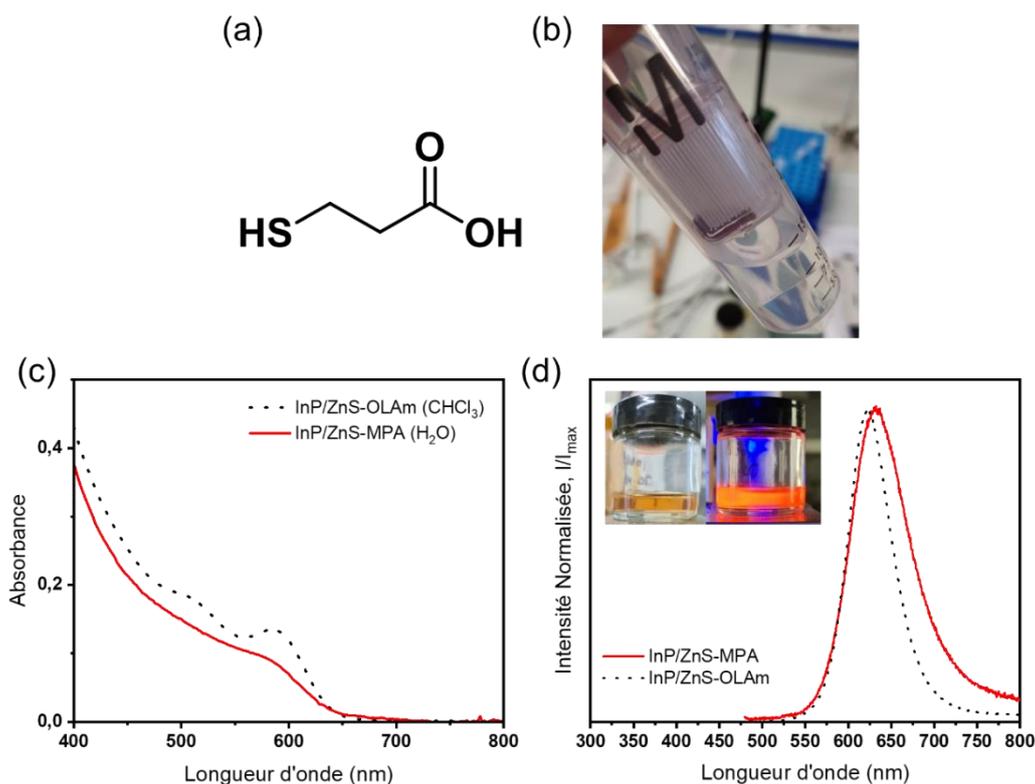


Figure 125 : a) Structure du MPA. b) Photographie du résidu présent dans le filtre à centrifuger (AMICON) après deux passages à la centrifugeuse. Comparaison entre c) spectres UV-Visible et d) d'émission ($\lambda_{exc} = 365$ nm) des QDs InP/ZnS-OLAm et InP/ZnS-MPA (encart : photographies de la suspension de QDs InP/ZnS-MPA dans l'eau sous excitation visible (gauche) et sous UV (365 nm – droite)).

Le développement de ces QDs hydro-compatibles a été effectué dans le but de les incorporer dans des encres fonctionnelles. Des premiers développements qui semblent intéressants sur ce sujet seront discutés dans la dernière partie de ce mémoire.

Fonctionnalisation des QDs InP/ZnS pour une dispersion en milieu alcoolique

Dans le cas où la stabilisation en milieu alcoolique est recherchée, la technique précédemment décrite ne fonctionne pas, les QDs s'agglomèrent et ne sont plus dispersés (**Figure 126**). Par conséquent, la méthode retenue ici est l'échange de ligands (OLAm) par une molécule comportant à la fois une fonction thiol et une fonction alcool. Cette dernière fonction, ayant moins d'affinité pour la surface des QDs que la fonction thiol, va être dirigée vers le solvant, permettant la stabilisation de la suspension colloïdale.

La procédure d'échange de ligand est basée sur les travaux de Chang *et al.*³⁰ et se déroule selon la séquence suivante :

- Environ 50 mg de QDs InP/ZnS-OLAm ($\approx 0,9$ mL $[\text{InP/ZnS-OLAm}]_m \approx 60$ mg.mL⁻¹) sont placés dans un ballon tricol avec un léger flux d'argon afin de garantir l'inertie du milieu.
- Une solution composée de 5 mL de diméthylformamide (DMF) et d'un large excès de 6-mercaptohexan-1-ol (MHOH – 2 mL – 11 mmol) est préparée.
- Le mélange est porté à 120 °C sous agitation vigoureuse et est laissé à réagir pendant 30 minutes. Au cours de cette période, les QDs et le DMF forment une suspension homogène. Le montage réactionnel est présenté à la **figure 127a**.
- Après avoir laissé la solution refroidir (retour à température ambiante), les QDs sont purifiés par un cycle de précipitation/redispersion avec un mélange isopropanol (ⁱPrOH)/toluène (env. 1/5 v/v).
- Les QDs (notés InP/ZnS-MHOH) sont ensuite mis en suspension dans de l'ⁱPrOH.

A la suite de cette procédure, les QDs précipitent dans le chloroforme, ce qui confirme le succès de l'échange de ligands. De plus, comme le montre les spectres UV-Visible aucun changement dans la position du pic excitonique n'est à noter (**Figure 127b**), seul un léger élargissement de cette transition est observé.

Les valeurs de la longueur d'onde et de la FWHM observées sur l'échantillon InP/ZnS-MHOH sont similaires à celles que nous obtenons pour les QDs InP/ZnS-OLAm (**Figure 127c**). Les PLQY n'ont pas été évalués au cours de ce travail préliminaire.



Figure 126 : Photographies rendant compte de la turbidité de la suspension obtenue en mettant en contact des QDs InP/ZnS-MPA et de l'isopropanol.

Par la suite, les QDs InP/ZnS-MHOH ont été utilisés dans le cadre du stage de fin d'étude de L. Biscaldi portant sur l'étude de l'utilisation de QDs sans cadmium dans des encres fonctionnelles.

Différentes formulations ont été étudiées :

- Encres fonctionnelles pour un dépôt jet d'encre.
- « Résines UV » pour un dépôt par enduction suivi d'une polymérisation sous lumière UV.

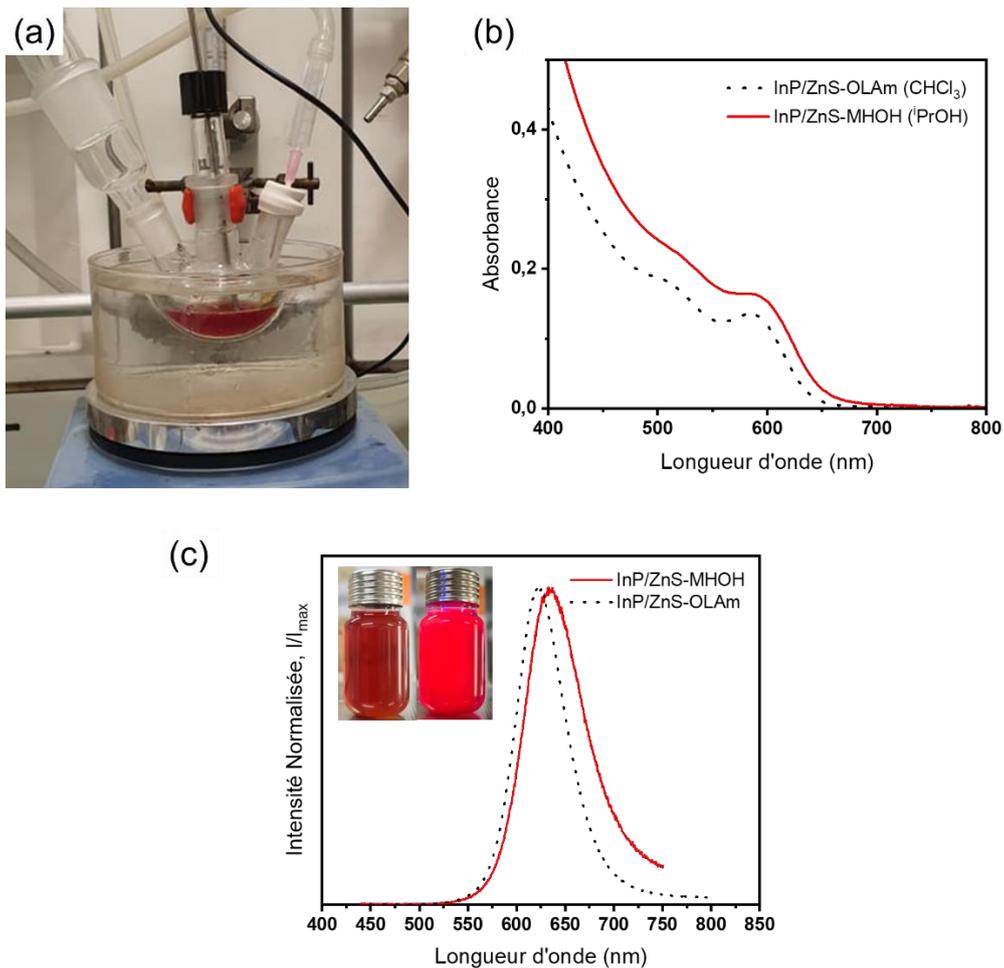


Figure 127 : a) Photographie du montage réactionnel utilisé pour l'échange de ligands. Comparaison des spectres b) UV-Visible et c) d'émission des QDs InP/ZnS-MHOH (tracés rouges) et InP/ZnS-OLAm (tracés pointillés noirs) ; encart : photographies de la suspension de QDs InP/ZnS-MHOH dans ⁱPrOH sous excitation visible (gauche) et sous UV (365 nm – droite).

1. Impression jet d’encre

Des tests d’impression ont été réalisés avec la suspension de QDs InP/ZnS-MHOH ($[QDs]_m = 1,35 \text{ g.L}^{-1}$), les dépôts ne sont pas homogènes et l’encre n’adhère pas au support (**Figure 128**). Un surfactant, le triton X-100 (0,5 %_m de la composition dont la structure est donnée à l’**annexe D**), est alors ajouté afin de stabiliser l’éjection des gouttes et d’obtenir des impressions mieux définies.

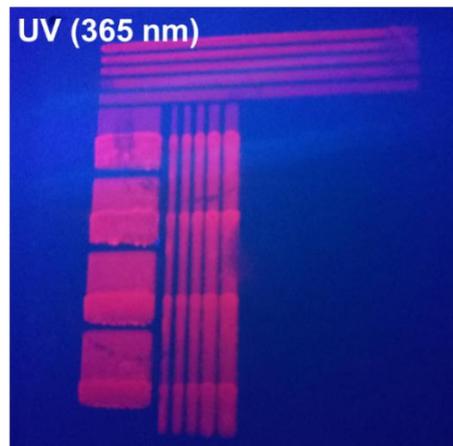


Figure 128 : Photographie du test d’impression avec une suspension de QDs InP/ZnS-MHOH ($\approx 1,35 \text{ g.L}^{-1}$).

Afin de poursuivre cette étude préliminaire, plusieurs paramètres expérimentaux ont été modulés :

- Nombre de couches successives,
- passage aux ultrasons de l’encre ($t_{US} = 10 \text{ min.}$),
- nettoyage des buses d’impression après x passages.

Les résultats sont résumés dans le **tableau 18** et mis en évidence sur la **figure 129**.

Tableau 18 : Paramètres expérimentaux influençant « l’imprimabilité » d’une encre contenant des QDs InP/ZnS-MHOH et 0,5 %_m de Triton X-100.

N° du dépôt	Nombre de couches successives déposées	Passage aux bain à ultrasons	Nettoyage des buses d’impression	Observations
1	3	NON	Tous les 10 passages	Haut niveau de détail obtenu grâce aux US.
2	3	OUI	Tous les 10 passages	Absence d’agrégats. (Figures 32a et b)
3	5	NON	Tous les 40 passages	Forte présence d’agrégats, peu de niveau de détail. (Figure 32c)
4	5	OUI	Tous les 40 passages	Impression plus homogène et plus haut niveau de détail grâce aux US.
5	5	OUI	Toutes les 10 passages	Présence de « bavures » semblant coïncider avec la fréquence de nettoyage des buses d’impression. (Figures 32d et e)

Comme nous venons de le montrer, une fréquence de nettoyage élevée (tous les 10 passages), l’ultrasonication des encres (10 minutes) sont des prérequis qui semblent indispensables à l’obtention d’impression de bonne qualité dans nos conditions expérimentales. De plus, le fait de diminuer le nombre de couches déposées permet une amélioration de la qualité de l’impression mais ceci au détriment des propriétés optiques.

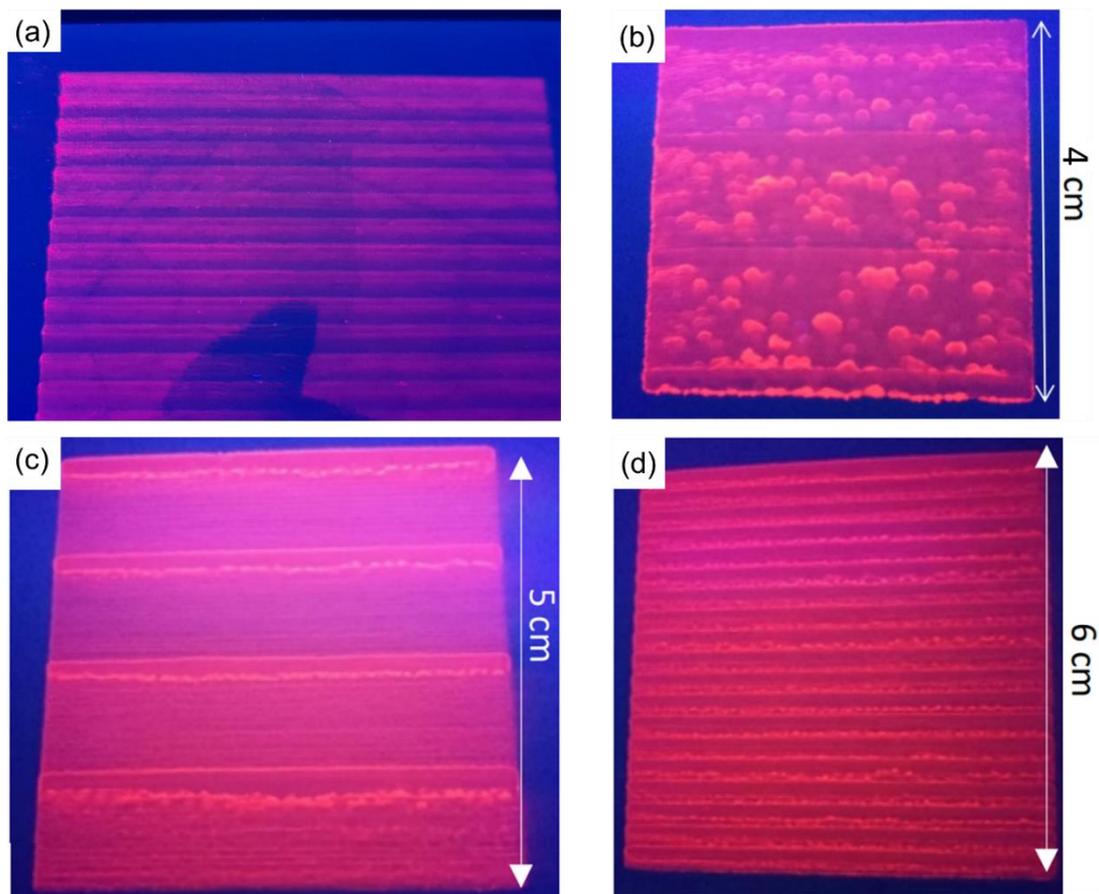


Figure 129 : Photographies des impression jet d'encre sur support papier (sans azurants optiques) obtenues pour : a) 3 couches successives + sans US + nettoyage tous les 10 passages, b) 5 couches successives + sans US + nettoyage tous les 40 passages, c) 5 couches successives + US + nettoyage tous les 40 passages, d) 5 couches successives + US + nettoyage tous les 10 passages.

Du point de vue des propriétés optiques, les dépôts sur papier d'impression standard des formulations sont luminescents sous une excitation UV (365 nm – **Figure 130a**) par conséquent, les spectres d'émission sont enregistrés avec une longueur d'onde d'excitation de 458 nm. Les spectres d'émission enregistrés pour les dépôts **2, 4 et 5** (**Tableau 18**) sont présentés sur la **figure 130b**.

Par rapport aux QDs en suspension dans l'isopropanol, les pics d'émission obtenus pour les dépôts sont légèrement décalés vers les grandes longueurs d'onde et la FWHM de ces derniers est plus importante. Ces deux observations peuvent indiquer une légère agglomération des QDs lors de l'étape d'impression.

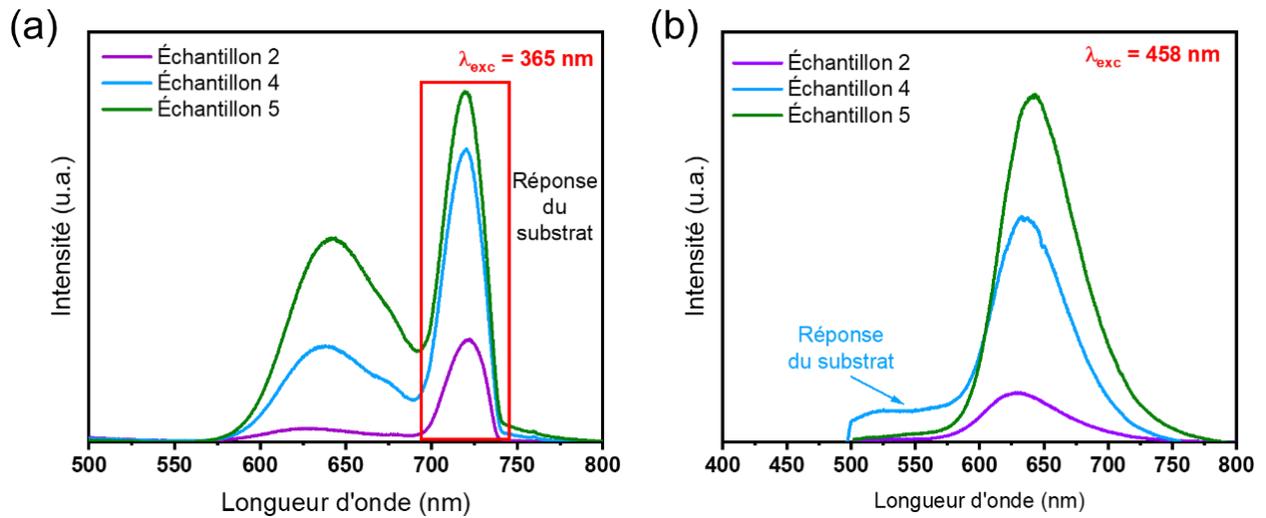


Figure 130 : a) Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) du dépôt 2. b) Spectres d'émission obtenus ($\lambda_{exc} = 458 \text{ nm}$) pour les dépôts 2, 4 et 5.

Comme il a été mentionné précédemment, une autre technique de dépôt a été employée, l'impression par enduction.

2. Impression par enduction d'une encre UV

Les encres UV présentent le précieux avantage de sécher instantanément sous un rayonnement ultra-violet. Ce type d'encre est composé de monomères et d'un photo-amorceur qui va permettre d'initier la polymérisation du dépôt.

Après s'être assuré que les constituants de l'encre UV ne sont pas luminescents sous la longueur d'onde d'excitation choisie (365 nm ou 458 nm), l'encre a pu être formulée avec un taux de charge en QDs très faible (0,03 %_m). Le spectre d'émission ($\lambda_{exc} = 458 \text{ nm}$) présente un maximum d'émission légèrement décalé (de 635 à 639 nm) vers les grandes longueurs d'onde par rapport au QDs InP/ZnS-MHOH dans l'ⁱPrOH (**Figure 131**). De plus, la FWHM de l'échantillon imprimé (77 nm) est similaire à celle déterminée pour des QDs dispersés dans l'ⁱPrOH. Ces deux observations tendent à indiquer que l'état de dispersion des QDs est conservé lors du processus d'impression.

Les résultats discutés au cours de cette partie sont très intéressants et prometteurs. L'échange de ligands avec le 6-mercaptohexan-1-ol permet de disperser les QDs dans des milieux très variés et sans altérer leurs propriétés optiques.

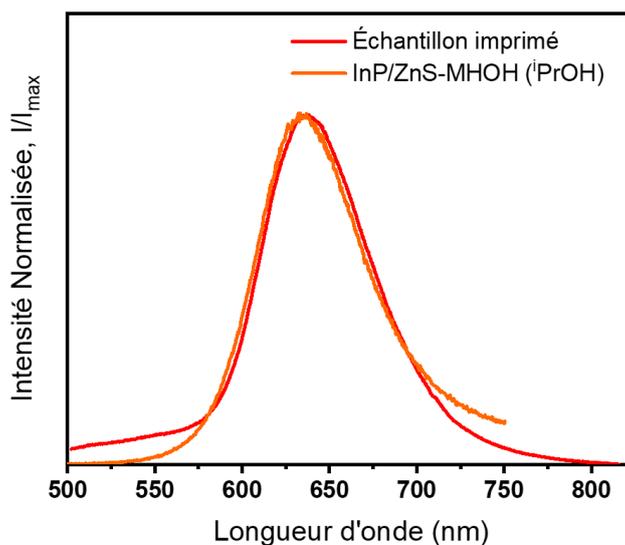


Figure 131 : Spectres d'émission des QDs dans l'iPrOH (tracé noir) et pour l'échantillon imprimé (tracé rouge).

III.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé plusieurs méthodes de préparation des QDs afin de les utiliser dans diverses applications cibles. Dans une première étude, des QDs InP non protégés ont été utilisés pour des applications de photocatalyse. Avant de commencer les expérimentations, que ce soit de photo-dépollution ou de photo-production de dihydrogène, la surface des QDs a dû être fonctionnalisée.

La fonctionnalisation de la surface a été effectuée grâce à des ions inorganiques sulfures (S^{2-}) qui se sont avérés très efficaces afin de remplacer les ligands organiques initialement présents à la surface des QDs (OLAm). Les QDs notés InP-574-S obtenus sont alors hydro-compatibles et sont caractérisés par spectroscopie UV-Visible et par diffraction des rayons X. Ces analyses démontrent que la procédure d'échange de ligands affecte peu la taille et la distribution de taille des QDs. Ces QDs sont intéressants dans les applications de photocatalyse, en effet l'exciton peut être dissocié et les porteurs de charges extraits des QDs pour être utilisés dans des réactions photocatalytiques. Les QDs InP-574-S offrent ainsi des résultats prometteurs pour une utilisation pour de la photo-dépollution. En effet pour cette application, ils présentent un potentiel de dégradation proche de celui de TiO_2 (référence) sous excitation UV. Lors d'une excitation par une lumière visible (blanche), les QDs conduisent à une dégradation d'un pesticide (l'imidaclopride) plus rapide et plus importante qu'avec TiO_2 .

Dans le cas de l'utilisation des QDs InP-574-S pour la photo-production de dihydrogène, les études préliminaires montrent bien que le gaz généré lors de l'illumination d'un système contenant des QDs par une lumière blanche (ou bleue), est du dihydrogène.

La seconde partie de ce chapitre a été dédiée à l'utilisation de QDs à base d'InP pour des applications dans le domaine de la photoluminescence. Dans un premier temps, le dépôt d'une coquille de sulfure de zinc (ZnS) a été optimisé, avec pour effet de passiver les défauts de surface des QDs

permettant à l'exciton de se recombiner de manière radiative, et de produire un signal de fluorescence. Par la suite, le désaccord de maille entre la coquille et le cœur a été diminué par l'ajout de sélénium, formant ainsi des solutions solides de formules ZnS_xSe_y . Cependant, dans le but d'obtenir un désaccord de maille nul, nous avons décidé de remplacer ZnS par ZnTe, formant des solutions solides $ZnSe_yTe_z$. Cette étude s'est révélée pertinente d'un point de vue fondamental puisqu'elle conduit à des QDs présentant une émission dans le proche infrarouge (840 nm).

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'utilisation de QDs InP/ZnS en tant qu'espèce active dans des encres fonctionnelles. Cette étude préliminaire présente des résultats très positifs et a permis de définir les caractéristiques que doivent remplir les encres à base de QDs afin d'obtenir des dépôts performants.

III.5. Références

- (1) Kim, Y. H. Y.; Chang, J. H.; Choi, H.; Kim, Y. H. Y.; Bae, W. K.; Jeong, S. III-V Colloidal Nanocrystals: Control of Covalent Surfaces. *Chem. Sci.* 2020, 11 (4), 913–922. <https://doi.org/10.1039/c9sc04290c>.
- (2) Jang, E.; Kim, Y.; Won, Y. H.; Jang, H.; Choi, S. M. Environmentally Friendly InP-Based Quantum Dots for Efficient Wide Color Gamut Displays. *ACS Energy Lett.* 2020, 5 (4), 1316–1327. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.9b02851>.
- (3) Adam, S.; Talapin, D. V.; Borchert, H.; Lobo, A.; McGinley, C.; De Castro, A. R. B.; Haase, M.; Weller, H.; Möller, T. The Effect of Nanocrystal Surface Structure on the Luminescence Properties: Photoemission Study of HF-Etched InP Nanocrystals. *J. Chem. Phys.* 2005, 123 (8). <https://doi.org/10.1063/1.2004901>.
- (4) Tessier, M. D.; Dupont, D.; De Nolf, K.; De Roo, J.; Hens, Z. Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dots. *Chem. Mater.* 2015, 27 (13), 4893–4898. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02138>.
- (5) Kovalenko, M. V.; Scheele, M.; Talapin, D. V. Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands. *Science* (80-.). 2009, 324 (5933), 1417–1420. <https://doi.org/10.1126/science.1170524>.
- (6) Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I.; Zaumseil, J.; Lee, J. S.; Talapin, D. V. Expanding the Chemical Versatility of Colloidal Nanocrystals Capped with Molecular Metal Chalcogenide Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (29), 10085–10092. <https://doi.org/10.1021/ja1024832>.
- (7) Nag, A.; Kovalenko, M. V.; Lee, J. S.; Liu, W.; Spokoyny, B.; Talapin, D. V. Metal-Free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S²⁻, HS⁻, Se²⁻, HSe⁻, Te²⁻, HTe⁻, TeS₃²⁻, OH⁻, and NH₂-as Surface Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133 (27), 10612–10620. <https://doi.org/10.1021/ja2029415>.
- (8) Yu, S.; Fan, X. B.; Wang, X.; Li, J.; Zhang, Q.; Xia, A.; Wei, S.; Wu, L. Z.; Zhou, Y.; Patzke, G. R. Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution with Ligand Engineered All-Inorganic InP and InP/ZnS Colloidal Quantum Dots. *Nat. Commun.* 2018, 9 (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06294-y>.
- (9) World Health Organization. Air pollution https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1.
- (10) Lian, P.; Qin, A.; Liao, L.; Zhang, K. Progress on the Nanoscale Spherical TiO₂ Photocatalysts: Mechanisms, Synthesis and Degradation Applications. *Nano Sel.* 2021, 2 (3), 447–467. <https://doi.org/10.1002/nano.202000091>.
- (11) Engineering toolBox. Fuels - Higher and Lower Calorific Values. https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html.
- (12) Association française pour l'hydrogène et des piles à Combustibles. L'hydrogène en France - Édition 2020 http://www.afhypac.org/documents/documentation/publications/Rapport France Hydrogène 2020_DIG dp.pdf.
- (13) De, C. K.; Routh, T.; Roy, D.; Mandal, S.; Mandal, P. K. Highly Photoluminescent InP Based Core Alloy Shell QDs from Air-Stable Precursors: Excitation Wavelength Dependent Photoluminescence Quantum Yield, Photoluminescence Decay Dynamics, and Single Particle Blinking Dynamics. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122 (1), 964–973. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11327>.
- (14) Bang, J.; Lim, M.; Lee, W.; Bang, G.; Lee, W.; Park, Y.; Kwon, Y.; Jung, Y.; Kim, S. Synthesis of Far-Red- and Near-Infrared-Emitting Cu-Doped InP/ZnS (Core/Shell) Quantum Dots with

- Controlled Doping Step and Their Surface Functionalization for Bioconjugation. *Nanoscale* 2019. <https://doi.org/10.1039/C9NR02192B>.
- (15) Laverdant, J.; de Marcillac, W. D.; Barthou, C.; Chinh, V. D.; Schwob, C.; Coolen, L.; Benalloul, P.; Nga, P. T.; Maitre, A. Experimental Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Semiconductor Nanocrystals. *Materials* (Basel). 2011, 4 (7), 1182–1193. <https://doi.org/10.3390/ma4071182>.
 - (16) Brodu, A.; Chandrasekaran, V.; Scarpelli, L.; Buhot, J.; Masia, F.; Ballottin, M. V.; Severijnen, M.; Tessier, M. D.; Dupont, D.; Rabouw, F. T.; Christianen, P. C. M.; de Mello Donega, C.; Vanmaekelbergh, D.; Langbein, W.; Hens, Z. Fine Structure of Nearly Isotropic Bright Excitons in InP/ZnSe Colloidal Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 5468–5475. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01824>.
 - (17) Laufersky, G.; Bradley, S.; Frécaut, E.; Lein, M.; Nann, T. Unraveling Aminophosphine Redox Mechanisms for Glovebox-Free InP Quantum Dot Syntheses. *Nanoscale* 2018, 10 (18), 8752–8762. <https://doi.org/10.1039/C8NR01286E>.
 - (18) Tessier, M. D.; Baquero, E. A.; Dupont, D.; Grigel, V.; Blatt, E.; Bals, S.; Coppel, Y.; Hens, Z.; Nayral, C.; Delpech, F. Interfacial Oxidation and Photoluminescence of InP-Based Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* 2018, 30 (19), 6877–6883. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03117>.
 - (19) Yang, S. J.; Oh, J. H.; Kim, S.; Yang, H.; Do, Y. R. Realization of InP/ZnS Quantum Dots for Green, Amber and Red down-Converted LEDs and Their Color-Tunable, Four-Package White LEDs. *J. Mater. Chem. C* 2015, 3 (15), 3582–3591. <https://doi.org/10.1039/c5tc00028a>.
 - (20) Liu, P.; Lou, Y.; Ding, S.; Zhang, W.; Wu, Z.; Yang, H.; Xu, B.; Wang, K.; Sun, X. W. Green InP/ZnSeS/ZnS Core Multi-Shelled Quantum Dots Synthesized with Aminophosphine for Effective Display Applications. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2008453.
 - (21) García-Rodríguez, R.; Hendricks, M. P.; Cossairt, B. M.; Liu, H.; Owen, J. S. Conversion Reactions of Cadmium Chalcogenide Nanocrystal Precursors. *Chem. Mater.* 2013, 25 (8), 1233–1249. <https://doi.org/10.1021/cm3035642>.
 - (22) Ruberu, T. P. A.; Albright, H. R.; Callis, B.; Ward, B.; Cisneros, J.; Fan, H. J.; Vela, J. Molecular Control of the Nanoscale: Effect of Phosphine-Chalcogenide Reactivity on CdS-CdSe Nanocrystal Composition and Morphology. *ACS Nano* 2012, 6 (6), 5348–5359. <https://doi.org/10.1021/nn301182h>.
 - (23) Zheng, X.; Zhu, Y.; Liu, Y.; Zhou, L.; Xu, Z.; Feng, C.; Zheng, C.; Zheng, Y.; Bai, J.; Yang, K.; Zhu, D.; Yao, J.; Hu, H.; Zheng, Y.; Guo, T.; Li, F. Inkjet-Printed Quantum Dot Fluorescent Security Labels with Triple-Level Optical Encryption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13 (13), 15701–15708. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02390>.
 - (24) Liu, Y.; Han, F.; Li, F.; Zhao, Y.; Chen, M.; Xu, Z.; Zheng, X.; Hu, H.; Yao, J.; Guo, T.; Lin, W.; Zheng, Y.; You, B.; Liu, P.; Li, Y.; Qian, L. Inkjet-Printed Unclonable Quantum Dot Fluorescent Anti-Counterfeiting Labels with Artificial Intelligence Authentication. *Nat. Commun.* 2019, 10 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10406-7>.
 - (25) Platel, R.; Palleau, E.; Vaure, L.; Raffy, S.; Guérin, F.; Nayral, C.; Delpech, F.; Ressler, L. Micropatterning of Adhesive Epoxy with Embedded Colloidal Quantum Dots for Authentication and Tracing. *ACS Appl. Nano Mater.* 2021, 4 (4), 3537–3544. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00054>.
 - (26) Kurley, J. M.; Pan, J.-A.; Wang, Y.; Zhang, H.; Russell, J. C.; Pach, G. F.; To, B.; Luther, J. M.; Talapin, D. V. Roll-To-Roll Friendly Solution-Processing of Ultrathin, Sintered CdTe Nanocrystal Photovoltaics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08325>.

- (27) Kagan, C. R.; Lifshitz, E.; Sargent, E. H.; Talapin, D. V. Building Devices from Colloidal Quantum Dots. *Science* (80-.). 2016, 353 (6302). <https://doi.org/10.1126/science.aac5523>.
- (28) Lan, X.; Chen, M.; Hudson, M. H.; Kamysbayev, V.; Wang, Y.; Guyot-Sionnest, P.; Talapin, D. V. Quantum Dot Solids Showing State-Resolved Band-like Transport. *Nat. Mater.* 2020. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0582-2>.
- (29) Erickson, H. P. Size and Shape of Protein Molecules at the Nanometer Level Determined by Sedimentation, Gel Filtration, and Electron Microscopy. *Biol. Proced. Online* 2009, 11 (1), 32–51. <https://doi.org/10.1007/s12575-009-9008-x>.
- (30) Chang, S.; Zhang, X.; Wang, Z.; Han, D.; Tang, J.; Bai, Z.; Zhong, H. Alcohol-Soluble Quantum Dots: Enhanced Solution Processability and Charge Injection for Electroluminescence Devices. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2017, 23 (5). <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2017.2688706>.
- (31) Calvin, J. J.; Kaufman, T. M.; Sedlak, A. B.; Crook, M. F.; Alivisatos, A. P. Observation of Ordered Organic Capping Ligands on Semiconducting Quantum Dots via Powder X-Ray Diffraction. *Nat. Commun.* 2021, 12 (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22947-x>.

IV

Encapsulation de quantum dots InP/ZnS dans une matrice hydroxyde double lamellaire

IV. Encapsulation de quantum dots InP/ZnS dans une matrice hydroxyde double lamellaire	173
IV.1. Introduction.....	177
IV.2. Choix de l'espaceur.....	179
IV.3. Synthèses des composés hybrides espaceur-HDL et QD-espaceur-HDL	180
IV.4. Caractérisations des composés synthétisés	183
IV.4.1. Caractérisations structurales et morphologiques	183
IV.4.2. Étude optique des composés hybrides obtenus	191
<i>Caractérisations optiques préliminaires.....</i>	<i>191</i>
<i>Étude de photoluminescence résolue en temps.....</i>	<i>195</i>
IV.5. Intégration du composé hybride QD-bola-HDL dans un film silicone.....	197
IV.5.1. Élaboration du film composite et de prototypes de DELs blanches	197
IV.5.2. Étude de la stabilité des films Silicone/QD-bola-HDL sous irradiation	204
IV.6. Conclusion	207
IV.7. Références.....	209

IV.1. Introduction

Comme évoqué précédemment, les QDs à base d'InP souffrent de problèmes de stabilité sous excitation (UV ou bleue) continue. De plus, ils demeurent aussi très sensibles à leur environnement (humidité et/ou présence d'oxygène). Afin de protéger les quantum dots, de nombreuses approches sont proposées dans la littérature comme leur encapsulation dans des matrices hôtes tridimensionnelles comme les metal organic frameworks (MOFs) ¹ ou lamellaires (2D) comme les matrices hydroxyde double lamellaire (HDL). ²⁻⁴ Les structures de type QD/MOF sont de plus en plus étudiées et s'intègrent dans de nombreuses applications dans le domaine de l'optique ^{5,6} ou encore en photocatalyse. ⁷ Compte tenu des compétences existant au laboratoire, **l'option retenue pour protéger les QDs, dans le cadre de ces travaux de thèse, est l'utilisation de matrices HDL.**

Avant de poursuivre sur l'utilisation de matériaux HDL, il convient de s'attarder sur la structure et les spécificités associées à ce type de matériaux. Ils sont constitués d'octaèdres liés par les arêtes formant des feuillets cationiques par substitution de cations à partir d'une structure de type brucite de formule $M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2$ ($M^{II/III}$ = cations métalliques divalents et trivalents). Afin d'assurer l'électroneutralité de l'édifice, des anions sont intercalés dans l'espace interfeuillelet et sont liés aux feuillets par des liaisons électrostatiques permettant de stabiliser l'empilement de ces derniers et donc de former une structure lamellaire (**Figure 132a**).

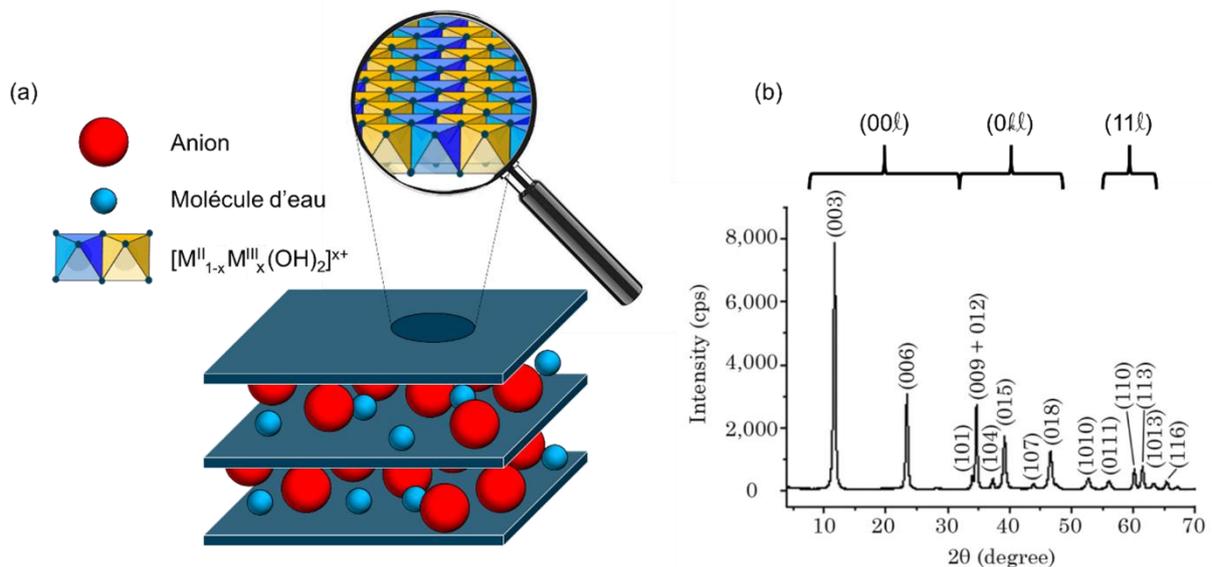


Figure 132 : a) Structure d'un matériau HDL, b) diffractogramme de rayons X d'une matrice HDL. ⁸

D'un point de vue structural, la principale technique de caractérisation utilisée pour décrire ces matériaux est la diffraction des rayons X. Sur un diffractogramme de rayons X d'un matériau HDL, trois zones principales (**Figure 132b**) sont d'intérêt et permettent d'obtenir des informations relatives à la structure du matériau :

- de 0 à 30 ° : domaine relatif aux plans de diffraction (00 ℓ), ces derniers mettent en évidence le caractère lamellaire de l'échantillon et dont l'angle de diffraction, directement lié à la distance interfeuille, est calculable alors par la loi de Bragg (**Équation 18**).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Équation 18})$$

avec d , λ et θ correspondant respectivement à la distance interlamellaire (distance entre les centres de deux feuillets successifs), la longueur d'onde du rayonnement X utilisé et l'angle de diffraction du pic étudié. Comme il sera vu plus loin dans ce chapitre, connaissant l'épaisseur du feuillet HDL et la distance interlamellaire il est possible de remonter à la hauteur des galeries (distance interfoliaire) de l'HDL,

- de 30 à 60 ° : domaine relatif aux plans (0 $k\ell$). Ces derniers sont fortement sensibles à d'éventuels défauts d'empilement de l'édifice,
- au-delà de 60 ° : domaine composé des plans ($h\ell 0$) et ($h\ell\ell$). Ces plans de diffraction sont caractéristiques du feuillet M(OH)₂, Ils vont permettre de remonter, dans certains cas, au paramètre de maille a et à la distance cation-cation.

Il existe un grand nombre de possibilités dans le choix de cations di- et trivalents ($M^{II} = Mg^{2+}$, Zn^{2+} etc. ; $M^{III} = Al^{3+}$, Cr^{3+} , etc.), de la même façon, la distance interlamellaire étant dépendante de l'anion intercalé, il existe une grande diversité d'anions (NO_3^- , CO_3^{2-} (aussi noté CO_3), dodecylsulfate (DS), etc.) pouvant être intercalés et permettant d'obtenir des feuillets plus ou moins éloignés les uns des autres, compte tenu de la dimension et de la disposition de l'espèce invitée.

La synthèse de matériaux HDL est aujourd'hui largement décrite et maîtrisée à l'ICCF qui possède au sein de la thématique HDL de l'équipe Matériaux Inorganiques des chercheurs reconnus nationalement et internationalement, spécialistes de la synthèse et de la caractérisation de matrices HDL. Plusieurs techniques de synthèse sont à disposition au laboratoire, parmi celles-ci, on retrouve notamment la synthèse par co-précipitation,⁹ la synthèse couche par couche (exfoliation),¹⁰ la synthèse polyol.¹¹ Ces différentes voies d'élaboration seront décrites par la suite.

Les matrices HDL ont été choisies pour accueillir dans l'espace interfeuille nos QDs InP/ZnS synthétisés par la méthode d'injection à chaud décrite dans les **chapitres I et II** de ce mémoire.

La matrice HDL que nous avons sélectionnée pour l'ensemble de l'étude est constituée de zinc et d'aluminium (de formule $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2$; $Zn/Al = 2$ – noté Zn_2Al par la suite) utilisée en combinaison avec différents anions, aussi appelés par la suite espaceurs, organiques ou inorganiques. Afin de simplifier la lecture du document, les matériaux synthétisés seront notés QD-espaceur-HDL ou espaceur-HDL correspondant respectivement aux matériaux avec et sans QDs.

IV.2. Choix de l'espaceur

La hauteur des galeries des matériaux HDL dépend directement de la dimension de l'espaceur utilisé. Les anions intercalés dans l'espace interfeuillelet peuvent être de nature variée. En effet, ils peuvent être soit inorganiques (carbonate (CO_3^{2-}), nitrate (NO_3^-), halogénures, etc.), soit organiques (acétate (AcO^-), dodecylsulfate (DS), etc.) (**Figure 133**).

L'accord entre la taille des molécules (ou des nanocristaux) à introduire dans la matrice HDL hôte et l'espace interfeuillelet disponible au sein de cette dernière est un paramètre très important qui doit être pris en compte lorsque l'on souhaite encapsuler des composés invités. En effet, après une étude bibliographique, il ressort que dans de nombreuses études les anions utilisés sont soit du nitrate,¹² soit du carbonate⁹ ou encore du DS.¹³ Cependant comme illustré dans les références citées précédemment, lorsque ces HDL sont synthétisés en présence de QDs et caractérisés par DRX, très peu de changements sont observés sur les diffractogrammes, ce qui indique que l'espacement entre les feuillets de la matrice HDL reste inchangé et que les QDs sont localisés à l'extérieur des galeries et non à l'intérieur.

Rappelons ici que la dimension des QDs synthétisés a été déterminée par microscopie électronique et confirmée par SAXS (**Figures 134b,c et d**). La partie inorganique présente une dimension d'environ 4,5 nm, qui est augmentée jusqu'à environ 8,5 nm en incluant la longueur moyenne des ligands de surface.¹⁴ La taille de l'espaceur doit donc être compatible avec la taille de nos QDs InP/ZnS.

Nous avons orienté notre choix d'espaceur en nous inspirant des travaux pionniers de Drezdon *et al.*,¹⁵ qui proposent une structure HDL Mg/Al synthétisée en utilisant l'acide téréphtalique comme espaceur. Du fait de sa structure et notamment de la présence des deux fonctions acide carboxylique en bout de chaîne (**Figure 133c**), l'acide téréphtalique va se lier à aux feuillets et jouer le rôle de piliers conduisant ainsi à une structure HDL rigide dotée d'une espace interlamellaire homogène de 1,44 nm.

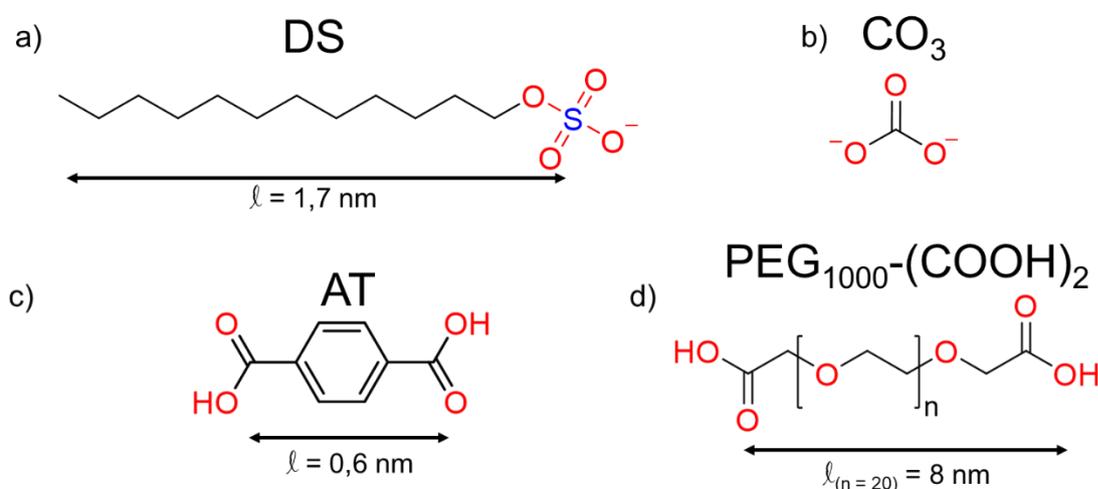


Figure 133 : Structures chimiques a) du DS, b) du carbonate, c) de l'acide téréphtalique (AT) et d) de la formule générale du PEG diacide utilisé : PEG_{1000} ; $n = 20$), les longueurs (l) des molécules sont également indiquées.

CHAPITRE IV – Encapsulation de quantum dots InP/ZnS dans une matrice hydroxyde double lamellaire

En nous basant sur ces travaux, nous avons sélectionné une molécule qui a déjà été étudiée au laboratoire, le bola amphiphile (noté bola – **Figure 134a**). Cette molécule présente trois avantages majeurs. C'est un α,ω -diacide permettant d'obtenir l'effet pilier désiré et est constituée d'un squelette carboné apolaire compatible avec la chimie de surface des QDs (fonctionnalisés par de l'OLAm). De plus, la longueur du bola ($\sim 7,3$ nm) est du même ordre de grandeur que la dimension des QDs à insérer.

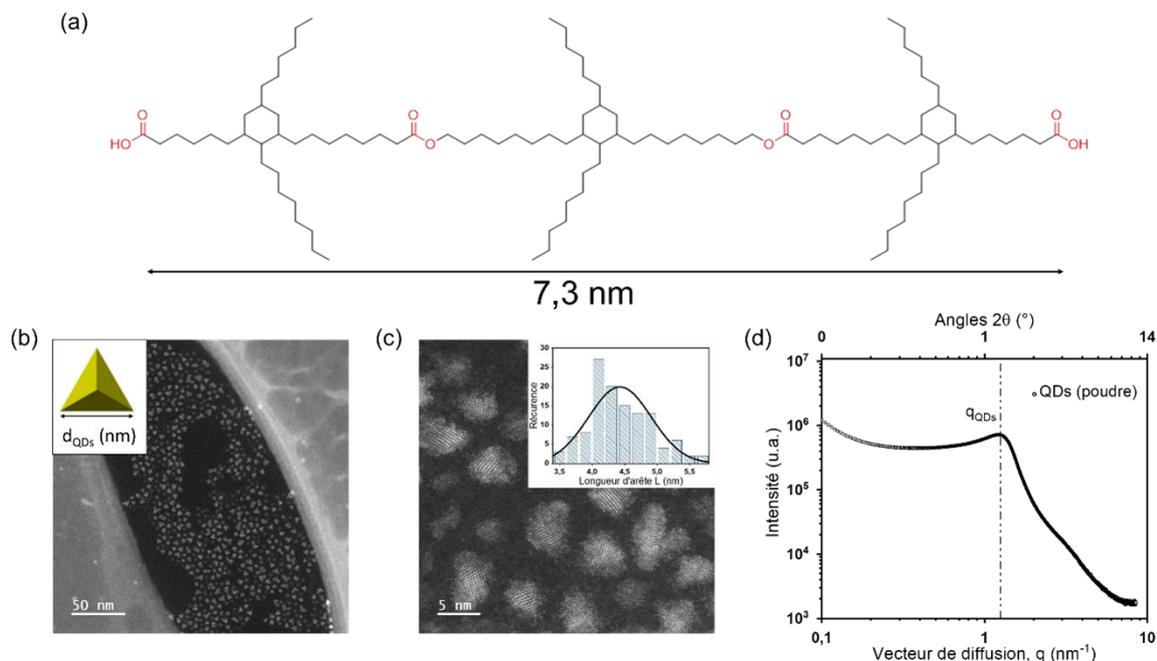


Figure 134 : a) Représentation de la structure du bola, b) images STEM-HAADF de QDs InP/ZnS tétraédriques fonctionnalisés avec de l'OLAm, c) grossissement plus élevé de l'échantillon avec en encart l'histogramme de distribution de taille (enregistré sur plus de 100 particules), d) données SAXS de la même poudre InP/ZnS QDs.

Afin de confirmer que les piliers formés par l'espaceur au sein de l'espace interlamellaire est une option viable pour protéger les QDs de l'environnement extérieur, il est nécessaire de comparer les matrices composites QD-bola-HDL avec des matrices composites n'offrant pas cette option. Pour cela, nous avons utilisé : l'acide téréphtalique (« longueur de la molécule » (ℓ) = 0,6 nm), le carbonate, le DS (ℓ = 1,7 nm) et un polyéthylène-glycol (PEG) (**Figure 133**). Dans le cas du dernier espaceur, la masse choisie est 1000 g.mol^{-1} , ce qui correspond à des longueurs de chaînes d'environ 8 nm respectivement, ¹⁶ la synthèse de ces deux molécules est décrite en **annexe G**. ¹⁷

IV.3. Synthèses des composés hybrides espaceur-HDL et QD-espaceur-HDL

Dans cette partie nous allons décrire la synthèse des matrices espaceur-HDL qui diffèrent selon le choix de l'espaceur. Nous nous intéresserons également à la synthèse des matrices composites QD-espaceur-HDL.

- Synthèse par la méthode polyol des matrices bola-HDL et QD-bola-HDL

La synthèse polyol utilisée ici est une adaptation de la méthode mise au point par Fievet *et al.* dans les années 80.¹⁸ Des acétates de zinc et d'aluminium ainsi que le bola sont solubilisés sous agitation magnétique dans le 2-butoxyethanol à 80 °C. Une fois les sels solubilisés, la précipitation des HDL est induite par l'hydrolyse du milieu. Le pH est ajusté à 8 par ajout d'une solution aqueuse d'ammoniaque (28 – 30 %_m dans l'eau), afin d'assurer la formation de la phase lamellaire désirée. Une fois le pH stabilisé, il est nécessaire d'ajuster le taux d'hydrolyse, défini par l'équation 19.

$$h = \frac{n_{H_2O}}{n_{tot\ sels}} \quad (\text{Équation 19})$$

En nous basant sur les travaux de Poul *et al.*¹⁹ et de Langry *et al.*,¹¹ nous avons choisi de travailler avec un taux d'hydrolyse de 250. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant une nuit afin de faire croître les plaquettes d'HDL. La matrice bola-HDL est ensuite récupérée par centrifugation. On obtient alors une pâte notée bola-HDL.

Les échantillons QD-bola-HDL sont obtenus en mettant en contact la suspension contenant les QDs (concentration massique en QDs : $[QDs]_m \approx 1,5 \text{ g.L}^{-1}$) dispersés dans le chloroforme et une seconde suspension obtenue en mélangeant la pâte bola-HDL également dans le chloroforme. L'évaporation de ce dernier 20 heures à l'air libre permet alors de former le matériau hybride QD-bola-HDL, qui est ensuite centrifugé et lavé une fois avec du chloroforme afin d'éliminer les QDs juste adsorbés sur les feuillet. La **figure 135a** présente un schéma explicitant les synthèses des composés bola-HDL et QD-bola-HDL. Le détail des conditions expérimentales mises en œuvre pour la synthèse des composés QD-bola-HDL est donné à l'**annexe H**.

- Synthèse par co-précipitation des matrices espaceur-HDL (espaceur = AT, PEG₁₀₀₀, DS ou CO₃) et des matrices composites QD-(AT, PEG₁₀₀₀, DS ou CO₃)-HDL

Dans le cadre des travaux présentés ici, la co-précipitation est obtenue à partir d'un mélange de sels minéraux, en l'occurrence des nitrates de zinc et d'aluminium en milieu basique. Les quantités de chaque sel sont ajustées afin d'obtenir une composition finale Zn₂Al. Afin de synthétiser la bonne phase hydroxyde, le pH doit être contrôlé. Typiquement et en accord avec les diagrammes potentiel-pH correspondants, il est maintenu à une valeur de 9,5 par l'ajout de soude durant la totalité de la synthèse. Les solutions de soude et de sels sont ensuite ajoutées goutte-à-goutte à une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler. Les ajouts sont effectués grâce à des pompes péristaltiques. La synthèse est réalisée sous un flux d'azote afin de ne pas contaminer les HDL synthétisés en insérant préférentiellement du carbonate dans l'espace interfeuillet. La **figure 135b** présente un schéma du réacteur utilisé lors de la synthèse d'HDL par cette méthode. Comme précisé précédemment, différentes structures hybrides ont été étudiées : AT-HDL, PEG₁₀₀₀-HDL, DS-HDL et CO₃-HDL. Les conditions précises employées afin

CHAPITRE IV – Encapsulation de quantum dots InP/ZnS dans une matrice hydroxyde double lamellaire

de synthétiser ces matériaux sont résumées dans l'**annexe H**. Les matrices hybrides QD-AT, DS et CO₃-HDL sont obtenus en suivant le même protocole que celui décrit pour le composé QD-bola-HDL.

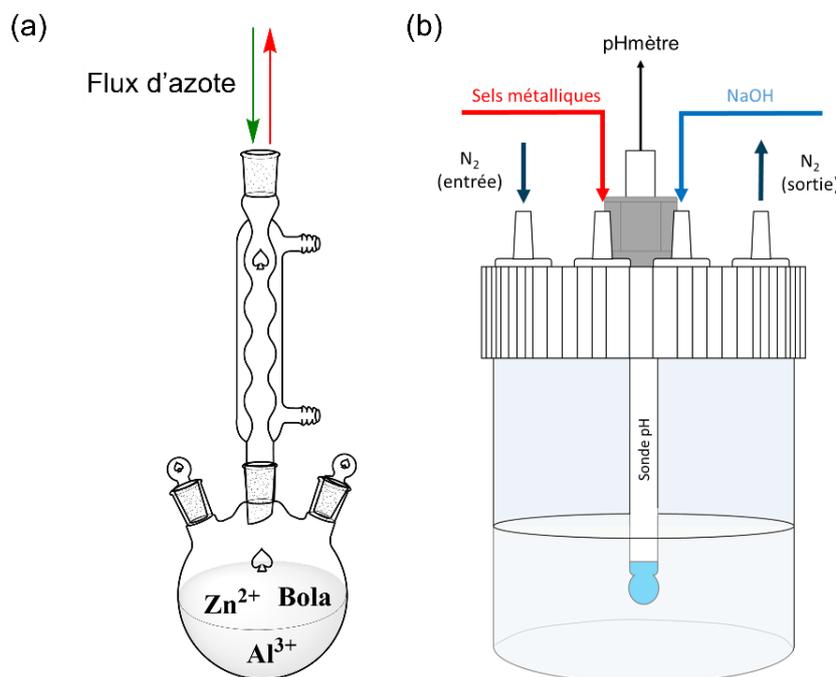


Figure 135 : Schémas de montage utilisés pour la synthèse a) par voie polyol et b) par co-précipitation.

- Synthèse « layer-by-layer » :

La dernière méthode, souvent décrite dans la littérature permettant de synthétiser des matériaux hybrides QD/HDL, consiste en une croissance du matériau couche par couche (de l'anglais « layer-by-layer »). Cette technique nécessite d'avoir deux suspensions, une première avec les QDs et la seconde avec des feuillets d'HDL chargés positivement, exfoliés et dispersés dans un solvant.

Compte tenu de la charge positive des feuillets HDL, les objets accueillis doivent être chargés négativement. Rappelons ici que les QDs ne sont pas chargés aussi il s'avère nécessaire de leur conférer une charge négative, ce qui est possible en fonctionnalisant leur surface soit par un échange de ligands, soit en les encapsulant dans des polymères comme l'alcool polyvinylique ou le poly((acide maleique)-alt-octadecene), chargés négativement.^{20,21} L'hétérostructure QD/HDL est ensuite construite en utilisant des techniques de dépôts couramment utilisées comme les techniques de trempage/retrait (de l'anglais « dip-coating ») ou d'enduction centrifuge (de l'anglais « spin-coating »). Par ces techniques, des couches successives positives puis négatives sont déposées ce qui permet d'obtenir les matériaux hybrides QD/HDL désirés. Cette technique est chronophage et reste limitée à l'obtention de films extraminces. De plus, elle nécessite d'exfolier les feuillets des HDL ce qui aura pour conséquence l'utilisation de faibles quantités d'HDL et de grandes quantités de solvant, représentant un frein à l'adaptation de cette technique à de plus grandes échelles. Par ailleurs, cette technique nécessite la fonctionnalisation des QDs, étape supplémentaire diminuant généralement leur PLQY.²²

Par conséquent, cette technique de synthèse n'a pas été retenue et ne sera pas développée dans la suite de ce mémoire.

IV.4. Caractérisations des composés synthétisés

IV.4.1. Caractérisations structurales et morphologiques

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la caractérisation de la pâte bola-HDL (notée bola-HDL (pâte)) et de cette même pâte dispersée dans le chloroforme puis séchée, notée bola-HDL (CHCl₃) (par simple évaporation de ce dernier), afin d'étudier l'influence de ce solvant sur les matrices bola-HDL. Ceci est important car rappelons le, le chloroforme est le milieu de dispersion des QDs. La **figure 136** présente les diffractogrammes de rayons X des matrices bola-HDL (pâte) et bola-HDL (CHCl₃). Une analyse de ces diffractogramme met en évidence des signatures structurales similaires, aucune différence significative n'est à noter.

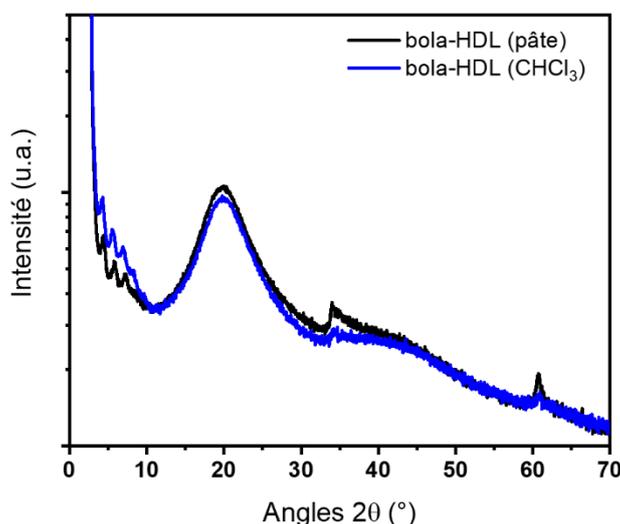


Figure 136 : Diffractogrammes de rayons X du composé bola-HDL (pâte) (tracé noir) et bola-HDL (CHCl₃) (tracé bleu).

L'intercalation des QDs dans la matrice bola-HDL a été étudiée par DRX et diffusion des rayons X aux bas angles (SAXS) afin de pouvoir visualiser sans ambiguïté la totalité des réflexions correspondantes aux plans (00 l). En effet, il a été montré par Langry *et al.*¹¹ que lorsque ce bola est utilisé en tant qu'espaceur pour les HDL, la hauteur de galerie obtenue est proche de 6,5 nm. Cette valeur va être associée à des angles de diffraction très faibles ce qui justifie l'utilisation du SAXS en plus de la DRX. Ces deux analyses sont présentées sur les **figures 137a** et **b** où nous avons comparé les enregistrements réalisés sur les QDs seuls, la pâte bola-HDL et la matrice composite QD-bola-HDL. En réalisant un enregistrement de 11 heures avec un pas de 0.0167 ° pour avoir une résolution du diffractogramme X suffisante, nous pouvons attribuer sans ambiguïté les plans de diffraction (**Figure 137b**).

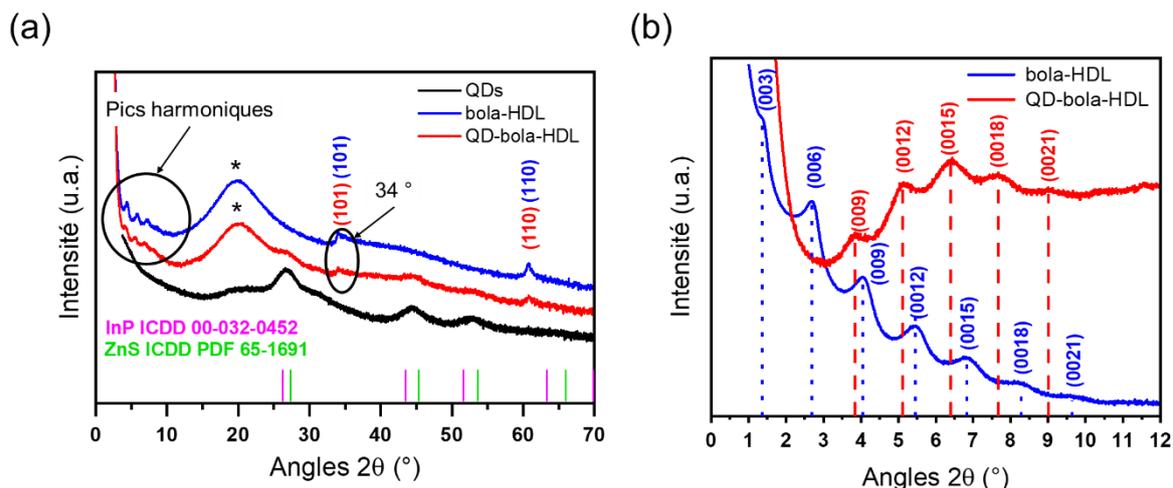


Figure 137 : a) Diffractogramme de rayons X des poudres de QDs (noir), bola-HDL (bleu) et QD-bola-HDL (rouge), enregistrés entre 0 et 70° (* contribution de l'organisation des chaînes $-(CH_2-CH_2)-$ des molécules de bola) et b) zoom sur la zone 0-12°.

On observe un grand nombre de pics harmoniques ainsi que le pic à 34° (**Figure 137**), tous caractéristiques de la phase HDL bien cristallisée. Il est à noter que les pics de diffraction correspondants aux QDs sont visibles sur le diffractogramme de rayons X du composé QD-bola-HDL même avec un taux de charge en QDs faible (3 %_m¹⁶). Cette observation est probablement rendue possible par la grande différence de contraste électronique entre les QDs et les feuillettes HDL.

Pour les analyses de SAXS, comme illustré sur la **figure 138**, la dérivée première a été utilisée afin d'obtenir une meilleure précision sur la position des pics de diffraction.

Les angles en (°) associés aux pics de diffraction et les valeurs du vecteur de diffusion (q) sont répertoriés dans le **tableau 19**. En faisant la moyenne des valeurs obtenues, la distance interlamellaire moyenne pour le composé bola-HDL est de $6,47 \pm 0,06$ nm et de $6,92 \pm 0,02$ nm dans le cas de la matrice hybride QD-bola-HDL, le détail du calcul étant présenté à l'**annexe I**.

¹⁶ Au cours de ce chapitre la notation %_m fait référence au pourcentage massique.

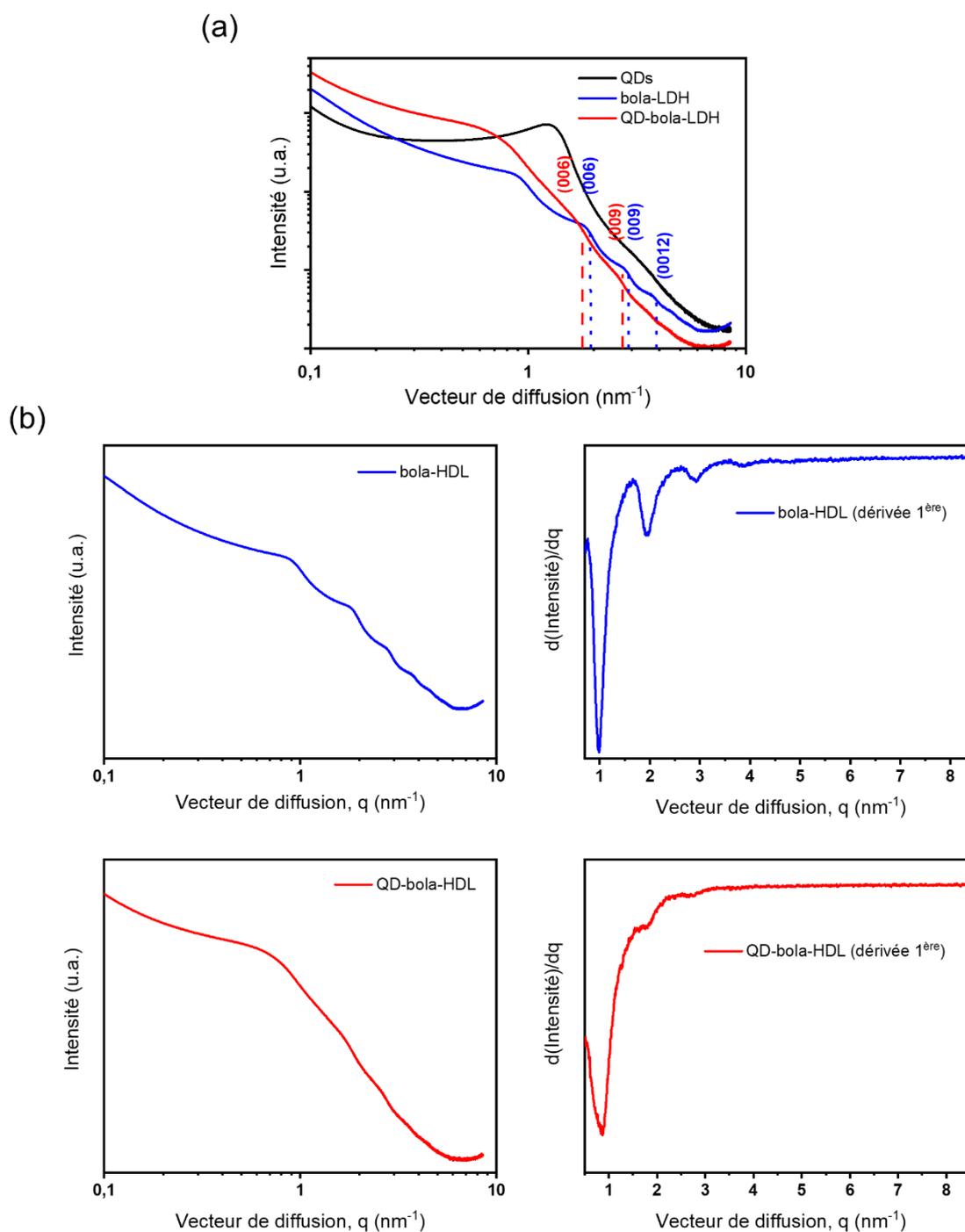


Figure 138 : a) Courbes SAXS de la poudre de QDs, des pâtes bola-HDL et QD-bola-HDL, b) dérivées premières des courbes SAXS permettant une meilleure visualisation des pics (la courbe SAXS correspondant aux QDs seuls étant suffisamment explicite sa dérivée n'est pas montrée).

CHAPITRE IV – Encapsulation de quantum dots InP/ZnS dans une matrice hydroxyde double lamellaire

Tableau 19 : Angles de diffraction des rayons X, valeurs de q ainsi que les valeurs de distance interlamellaire, d , pour les structures hybrides bola-HDL et QD-bola-HDL.

(hkl)	bola-HDL			QD-bola-HDL		
	DRX 2 θ (°)	SAXS q (nm ⁻¹)	d ^{a)} (nm)	DRX 2 θ (°)	SAXS q (nm ⁻¹)	d ^{a)} (nm)
(003)	1,36	0,98	6,50 / 6,41	-	0,89	7,06
(006)	2,68	1,94	6,59 / 6,48	-	1,78	7,06
(009)	4,05	2,89	6,54 / 6,52	3,81	2,72	6,96 / 6,93
(0012)	5,45	3,87	6,49 / 6,49	5,08	-	6,96
(0015)	6,83	-	6,46	6,39	-	6,92
(0018)	8,27	-	6,41	7,66	-	6,92
(0021)	9,64	-	6,42	9,01	-	6,87

^{a)} Les distances d sont calculées à partir de la loi de Bragg dans le cas de la DRX ($c.-\hat{a}-d. 2.d.\sin(\theta) = \lambda$) et $d = 2\pi/q$ pour les données de SAXS.

Afin de confirmer les valeurs précédemment calculées, des clichés de microscopie électronique en transmission ont été enregistrés et sont présentés sur la **figure 139**. Ces derniers confirment tout d'abord la présence de phases lamellaires que ce soit pour le composé bola-HDL (**Figure 139a**) ou QD-bola-HDL (**Figure 139b**), en effet sur ces deux clichés les lamelles sont bien identifiables. De plus, les distances entre les lamelles mesurées de 7,3 nm et de 6,4 nm respectivement pour les composés QD-bola-HDL et bola-HDL sont en accord avec les études DRX et SAXS présentées précédemment.

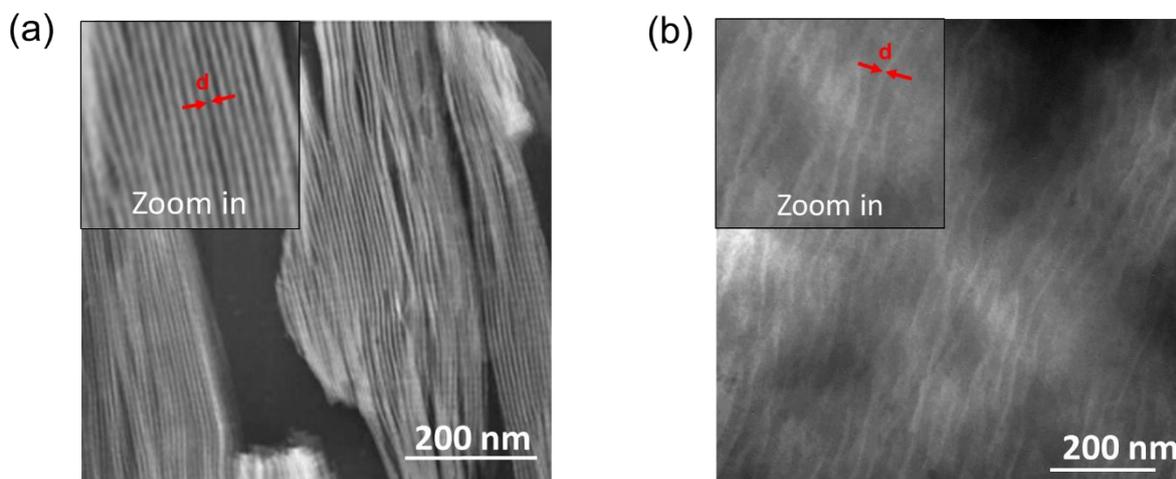


Figure 139 : Clichés de microscopie électronique en transmission a) de la pâte bola-HDL (STEM-HAADF) et b) de la pâte QD-bola-HDL (MET), un zoom en encart permet de visualiser comment la valeur de d a été évaluée (les valeurs données dans le texte résultent de la moyenne faites sur 50 mesures).

L'expansion de la distance interlamellaire de 6,47 à 6,92 nm est interprétée comme un réarrangement des anions bola au sein du feuillet lors de l'ajout des QDs, afin de permettre l'accueil de ces derniers au sein des galeries de l'HDL.

Dans l'objectif de mieux comprendre comment les QDs s'intercalent dans le matériau HDL, une analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR) a été effectuée. Les échantillons QD-bola-HDL et bola-

HDL présentent des bandes d'absorption IR caractéristiques de la matrice Zn₂Al (**Figure 140**). En effet, la vibration du réseau (O-M-O) apparaît à 428 cm⁻¹,²³ indiquant la formation de la structure plaquettaire Zn₂Al. La bande de vibration autour de 3445 cm⁻¹ est attribuée aux groupes hydroxyles et à la vibration d'étirement O-H des molécules d'eau. Les vibrations d'étirement de la fonction carbonyle provenant des espèces bola sont également observées à 1730 cm⁻¹. La position des bandes de vibration (asymétrique (*)) et symétrique (**)) des groupes carboxylates présents dans la matrice bola-HDL n'est pas modifiée dans la matrice QD-bola-HDL (**Figure 140b**). En effet, comme illustré sur l'agrandissement (**Figure 140b**), la position des bandes de vibration COO⁻ apparaissent à 1558 et 1417 cm⁻¹ pour les composés bola-HDL et QD-bola-HDL. Ceci signifie que le mode de coordination entre le groupe fonctionnel COO⁻ du bola et le feuillet HDL n'est pas altéré et présente un caractère chélatant ($\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} = 141 \text{ cm}^{-1}$). En d'autres termes, lors de l'intercalation des QDs dans l'espace interfeuillet de la matrice HDL il n'y a pas un changement dans la symétrie du groupe fonctionnel. Ce phénomène est probablement lié au fait que le bola interagit électrostatiquement avec la surface « intérieure » des feuillets HDL. En outre, les phases parasites de types NO₃-HDL et/ou CO₃-HDL pouvant être identifiées par spectroscopie IR par les vibrations attribuées aux groupements NO₃⁻ et CO₃²⁻ caractéristiques (1383 cm⁻¹,²⁴ 1370 cm⁻¹²⁵) ne sont pas visibles sur les spectres IR des matrices bola-HDL et QD-bola-HDL. Ceci nous permet de confirmer l'absence de ces deux types de contaminations.

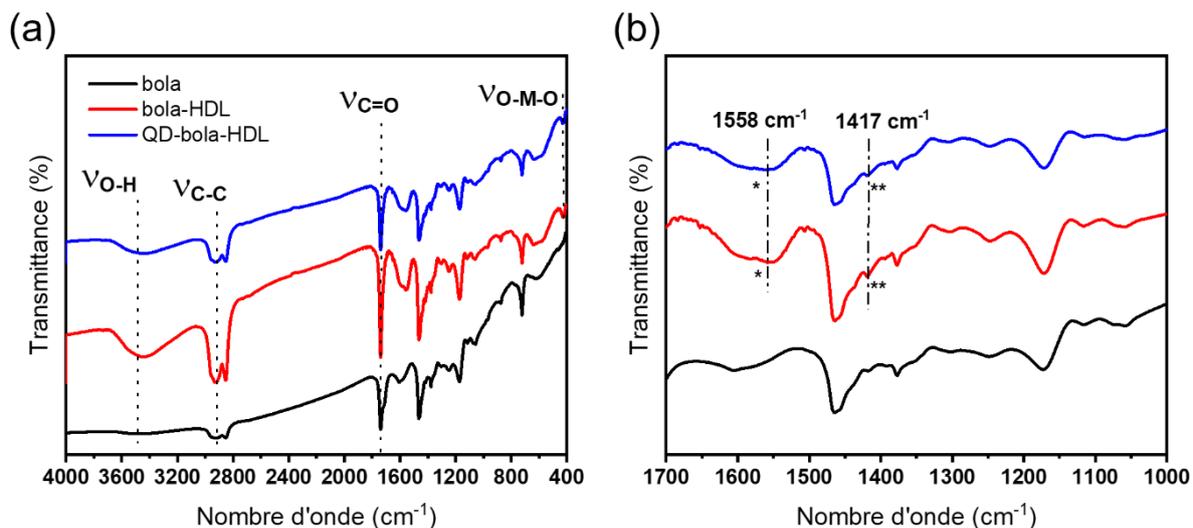


Figure 140 : Spectres infrarouges a) du bola (noir), des échantillons bola-HDL (rouge) et QD-bola-HDL (bleu). b) zoom du domaine 1700 – 1000 cm⁻¹.

Après l'intercalation des QDs dans la matrice bola-HDL, on constate que le spectre IR n'est pas modifié (**Figure 140** - courbe bleue).

Compte tenu de la longueur du bola (7,3 nm) et des résultats des différentes analyses (SAXS, DRX et FT-IR), nous pouvons émettre l'hypothèse d'un changement de l'angle d'inclinaison du bola par rapport aux feuillets HDL au moment de l'intercalation des QDs. Le schéma présenté sur la

figure 141 illustre l'organisation supposée de matrice QD-bola-HDL (les QDs ne sont pas représentés, dans un souci de clarté).

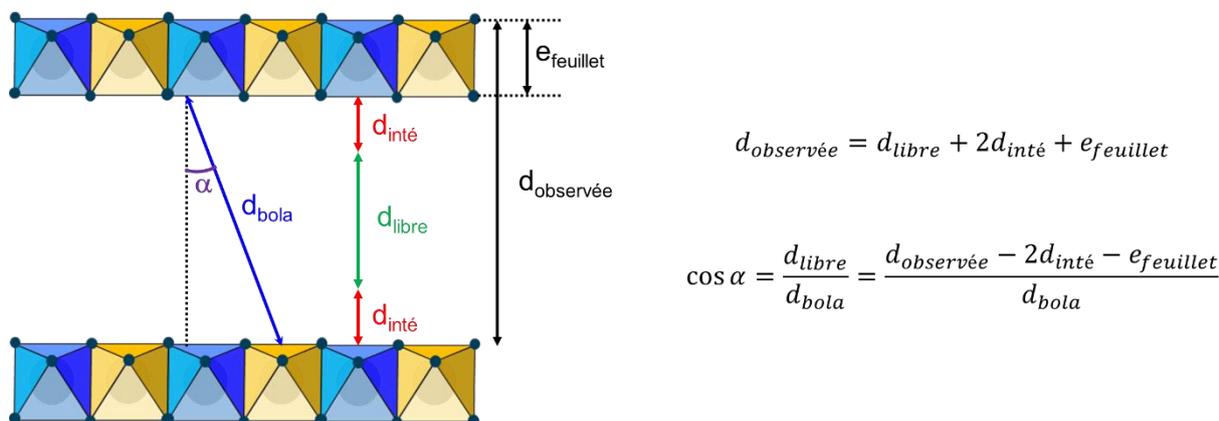


Figure 141 : Schéma explicatif de l'organisation structurale au sein du feuillet pour la matrice QD-bola-HDL et équations permettant le calcul de l'angle d'inclinaison du bala.

En utilisant les équations présentées sur la **figure 141**, l'angle d'inclinaison du bala peut être estimé. En prenant d_{bola} , la longueur du bala, égale à 7,3 nm (estimée à l'aide du logiciel Avogadro), $d_{inté}$ (0,275 nm²⁶) et $e_{feuillet}$ (0,21 nm²⁶) correspondant respectivement à une estimation de la « longueur » de l'interaction électrostatique ayant lieu entre le feuillet et la fonction carboxylate du bala, et à l'épaisseur du feuillet HDL, nous sommes en mesure d'estimer un changement d'angle de 6 ° passant ainsi de 38 ° à 32 °.

Nous pouvons conclure que l'espace interfeuillet imposé par la dimension et le mode de liaison du bala (\approx 6,92 nm) permet une intercalation des QDs (\approx 4,5 nm sans tenir compte de la longueur des ligands) dans les galeries de l'HDL.

D'autres espaceurs ont été envisagés afin de savoir si d'autres structures espaceur-HDL, permettraient d'obtenir un effet similaire. Parmi ceux-ci, un PEG diacide (notés PEG₁₀₀₀-(COOH)₂), préalablement synthétisé par oxydation de Jones du PEG₁₀₀₀ commercial, ^{17,27} a été testé. Le protocole de synthèse de ce dernier ainsi que les analyses associées à cet espaceur (RMN et dosage acide/base) sont décrits à l'**annexe G**. Une longueur d'environ 8 nm a été choisie pour le PEG afin de correspondre à la longueur du bala. La synthèse du matériau PEG-HDL a été effectuée en utilisant les deux procédés présentés précédemment (co-précipitation et polyol). Cependant, aucune des deux voies ne permet la formation d'une phase PEG₁₀₀₀-HDL. Comme le montrent les **figures 142a** et **b**, en se basant sur les pics de diffraction du plan (003), seuls les anions présents dans les sels de départ (NO₃⁻ pour la co-précipitation et AcO⁻ pour la méthode polyol) sont intercalés dans l'espace interlamellaire. De plus, le spectre infrarouge de la poudre PEG₁₀₀₀-HDL confirme la présence d'ions nitrate dans la poudre, mais montre aussi des vibrations correspondant au PEG, indiquant que ce dernier est bien présent dans l'échantillon. Toutefois il n'est pas intercalé dans l'espace interfeuillet, il est adsorbé à la surface des

feuilletés d'HDL. Ceci peut être expliqué par le fait que les PEG ne sont pas suffisamment rigides et ne peuvent donc pas agir en tant qu'espaceur, ce phénomène est également observé dans la chimie des ciments où ces molécules organiques amphiphiles sont utilisées comme super-plastifiant.²⁸

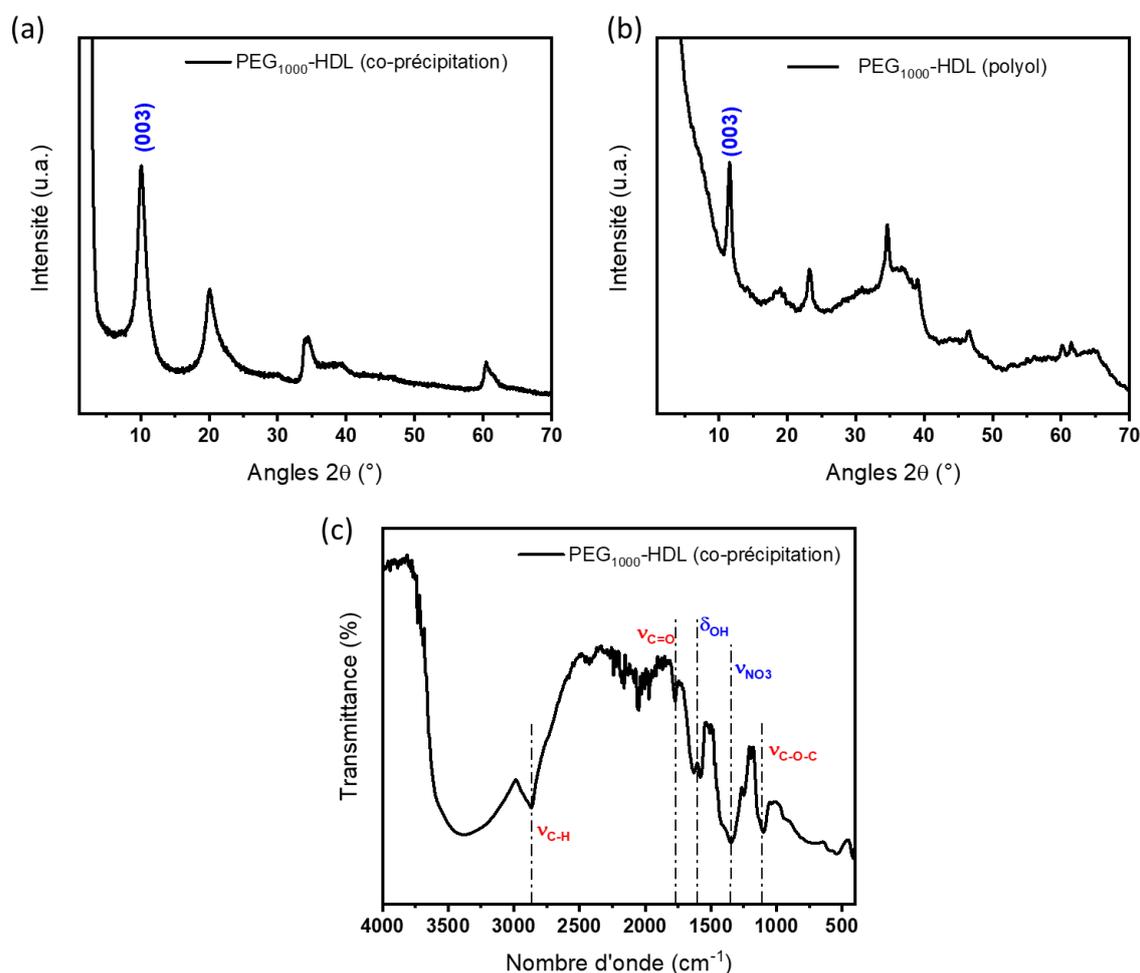


Figure 142 : Diffractogrammes de rayons X des poudres PEG₁₀₀₀-HDL synthétisées par a) co-précipitation et b) par voie polyol . c) Spectre FT-IR de la poudre PEG₁₀₀₀-HDL obtenue par co-précipitation.

Afin d'explorer toutes les possibilités et de confirmer que l'accord entre la dimension des hôtes et celle des invités est une caractéristique cruciale à prendre en compte lors de la synthèse de composés de type QD-espaceur-HDL, trois autres matrices espaceur-HDL ont été synthétisées en utilisant la méthode de co-précipitation décrite précédemment. Les composés AT-HDL, DS-HDL et CO₃-HDL une fois synthétisés sont mis en suspension dans du chloroforme sous agitation vigoureuse. La suspension de QDs dans le chloroforme est ensuite ajoutée, le reste de l'expérience est menée de la même façon que pour le composé QD-bola-HDL. Les composés ainsi synthétisés sont caractérisés par SAXS et par DRX, les résultats sont présentés sur la **figure 143**.

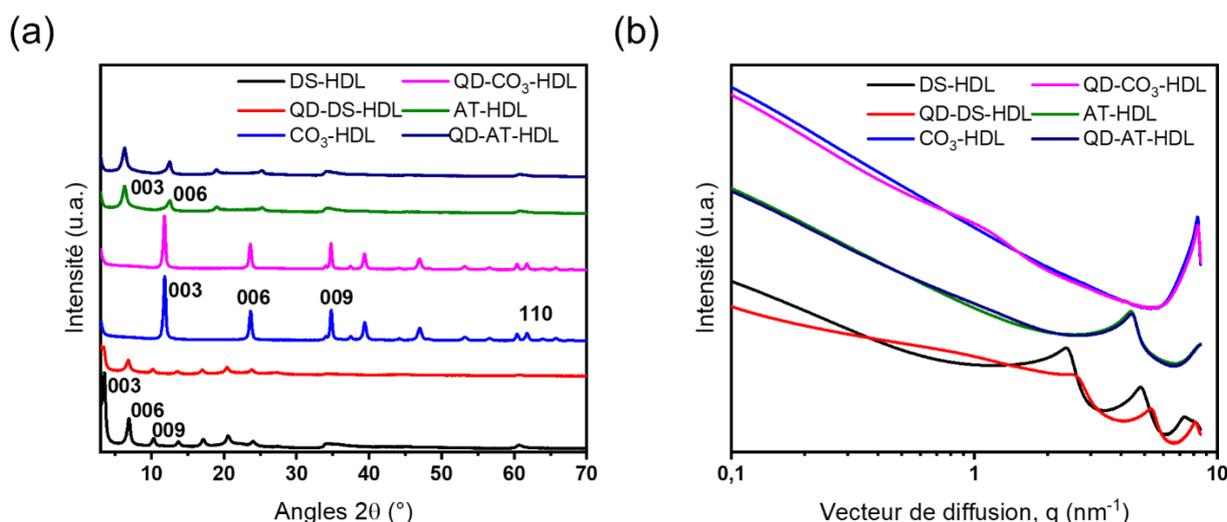


Figure 143 : a) Diffractogramme de rayons X et b) données SAXS des composés espaceur-HDL et QD-espaceur-HDL (espaceur = AT, DS, CO₃).

Dans le cas de la matrice CO₃-HDL (**Figure 143a** – courbe bleue), les pics correspondant aux plans (00 ℓ) ($\ell = 3, 6$ et 9) présentent des angles de diffraction inchangés ($11,8^\circ, 23,6^\circ$ et $34,8^\circ \rightarrow \langle d \rangle = 0,76$ nm) en présence des QDs (**Figure 143a** – courbe rose). Ce résultat est confirmé par l'analyse du pic (003) observé sur la courbe SAXS ($q = 8,23$ nm⁻¹ $\rightarrow d = 0,76$ nm – **Figure 143b** – courbes bleue et rose). Pour la matrice AT-HDL (**Figures 143a** et **b** – courbes vertes), la distance interlamellaire est augmentée par rapport à celle calculée pour la matrice CO₃-HDL, on passe en effet de 0,76 nm pour la matrice HDL carbonate à 1,42 nm pour la matrice HDL téréphthalate. Toutefois là encore l'introduction des QDs ne modifie pas cette distance interlamellaire qui reste la même comme l'attestent les analyses de DRX et de SAXS (**Figures 143a** et **b** – courbes bleu foncé) ($d_{\text{SAXS}} = 1,42$ nm ; $d_{\text{DRX}} = 1,40$ nm). Dans le cas du composé hybride synthétisé à partir de la matrice DS-HDL (**Figures 143a** et **b** – courbes noires), la distance interlamellaire calculée d'environ 2,6 nm ($d_{\text{SAXS}} = 2,64$ nm ; $d_{\text{DRX}} = 2,61$ nm), évolue peu avec l'introduction des QDs (de 2,64 à 2,39 nm), seul un léger décalage est observé pouvant être attribué à un réarrangement plutôt qu'à l'intercalation des QDs dans l'espace interfeuillet.

En conclusion, nous pouvons dire que les trois matrices espaceur-HDL présentées ci-dessus ne permettent pas de conduire à une intercalation des QDs dans l'espace interfeuillet de la matrice HDL. Nous avons simplement un mélange physique entre les QDs et la matrice espaceur-HDL. La dimension de ces espaceurs n'est pas compatible avec celle de la matrice à accueillir.

A l'inverse, dans le cas du QD-bola-HDL, les QDs sont intégrés dans les galeries de l'HDL.

A présent, nous allons nous intéresser aux propriétés optiques de ces composés, ce qui permettra de juger de leur intérêt potentiel pour des applications comme matériaux luminescents.

IV.4.2. Étude optique des composés hybrides obtenus

Caractérisations optiques préliminaires

Comme il a été montré au cours des chapitres précédents, les QDs InP ne sont pas fluorescents du fait notamment de leur état de surface qui présente des défauts (liaisons pendantes, etc.) qui sont susceptibles de piéger les porteurs de charges (électrons et/ou trous) et donc d’annihiler la recombinaison radiative. La fluorescence apparaît donc une fois la coquille de ZnS déposée. En effet, le dépôt d’une coquille à la surface des QDs InP va permettre la passivation des défauts de surfaces et va ainsi favoriser la recombinaison radiation de la paire e^-/h^+ .

Les spectres d’absorption UV-visible des QD InP et des QDs cœur-coquille InP/ZnS sont présentés respectivement sur la **figures 144a et b**.

Les QDs InP/ZnS utilisés au cours de cette étude présentent une transition excitonique localisée à 584 nm (**Figure 144b**) qui est, par comparaison avec la position de la transition excitonique des QDs InP sans coquille (**Figure 144a**), décalée vers les grandes longueurs d’ondes d’environ 10 nm. Ce décalage est attribué à la délocalisation de la fonction d’onde de l’exciton dans la coquille.^{29,30} Par ailleurs, la demi-largeur à mi-hauteur de la transition excitonique (HWHM – de l’anglais « half-width at half-maximum » – la technique utilisée pour la déterminer est illustrée sur la **figure 144a**) de 34 nm (110 meV) est cohérente avec les valeurs obtenues dans la littérature.³¹ Pour une suspension de QDs InP/ZnS dans le chloroforme ($[QDs]_m = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$), le spectre d’émission (**Figure 144b**) consiste en un pic centré sur 624 nm (1,99 eV) avec une largeur à mi-hauteur (FWHM – de l’anglais « full width at half-maximum) de 59 nm (187 meV) en accord avec la littérature.³²

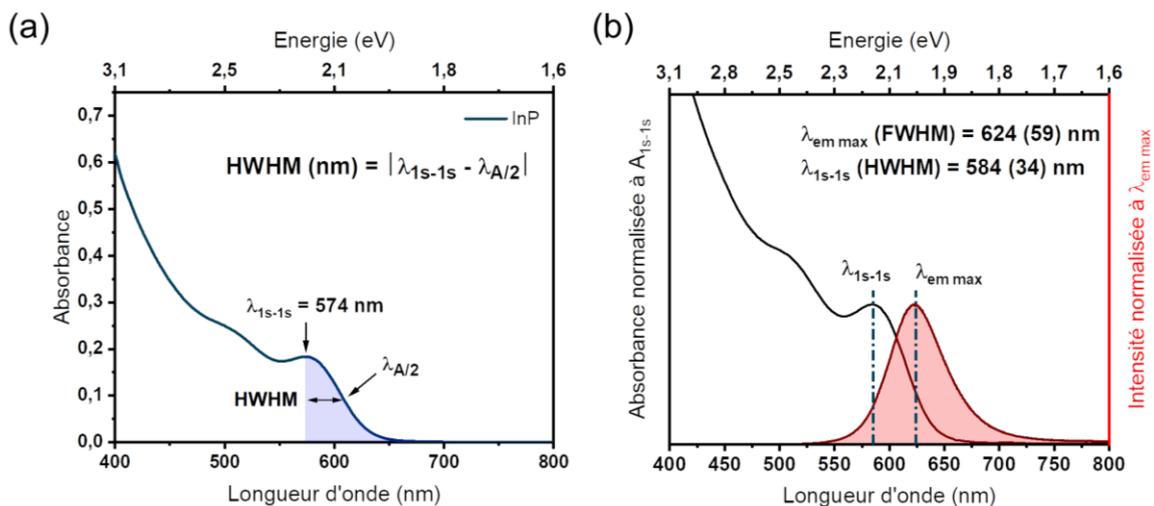


Figure 144 : a) Spectres d’absorption de QDs InP et b) spectres d’absorption et d’émission ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) de QDs InP/ZnS dispersés dans le chloroforme ($[QDs]_m = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$).

Les spectres d’émission de la fluorescence des composés QD-espaceur-HDL (espaceur = bola, AT, CO₃, DS) ont été enregistrés en sphère d’intégration et de manière quantitative afin de pouvoir directement comparer les intensités d’émission des divers échantillons. Comme le montre la

figure 145a, les composés QD-DS ou CO₃-HDL présentent des intensités d'émission faibles et comparables à celle obtenue pour la poudre de QDs. On constate également que la poudre de QDs présente un maximum d'émission décalée vers les grandes longueurs d'onde de 60 nm par rapport à la suspension de QDs dans le chloroforme (624 à 684 nm) (**Figure 144b**). Ces deux phénomènes peuvent être expliqués par des processus de réabsorption ainsi qu'à des transferts d'énergie dipôle-dipôle causés par l'état d'agrégation des QDs lorsqu'ils sont sous forme pulvérulente.³³ Dans le cas de la poudre QD-AT-HDL, le maximum d'émission (sous excitation à 360 nm) est décalé de 49 nm vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui de la suspension de QDs dans le chloroforme (de 624 nm à 673 nm). On note également que pour cette matrice, l'intensité d'émission est nettement plus élevée que pour les matrices avec les espaceurs DS ou CO₃. Les interactions entre l'AT et les QDs semblent donc être plus favorables qu'avec le DS ou le carbonate sans que nous soyons en mesure aujourd'hui d'expliquer clairement pourquoi. Il est également important de noter que les rendements quantiques internes (ssPLQY) de ce matériau atteignent $\approx 17\%$, ce qui est proche de ceux obtenus pour le composé QD-bola-HDL (**Figure 145c**). Malgré les performances optiques intéressantes enregistrées pour cet échantillon, nous ne l'avons pas retenu pour la suite de notre étude. Comme nous l'avons mis en évidence précédemment les QDs ($d_{\text{QDs}} \approx 4,5$ nm) ne peuvent pas se loger dans l'espace interlamellaire, beaucoup trop étroit, de la matrice AT-HDL ($d \approx 1,42$ nm – **Figure 143**). Par ailleurs, le spectre d'émission enregistré pour la matrice QD-AT-HDL est nettement plus large que celui de la matrice QD-bola-HDL qui est celle choisie pour la suite de nos travaux.

L'échantillon QD-bola-HDL (3 %_m en QDs) présente un rendement quantique de photoluminescence externe à l'état solide notablement supérieur à celui de QDs seuls ou des échantillons QD-CO₃-HDL et QD-DS-HDL avec un ssPLQY d'environ 18 % constant sur le domaine spectral 300 – 600 nm (**Figure 145d**). En outre, on note que le maximum de l'émission de QD-bola-HDL est proche de celui de la suspension de QDs dans le chloroforme. Les largeurs à mi-hauteur, FWHM (184 meV) sont également comparables (187 meV).

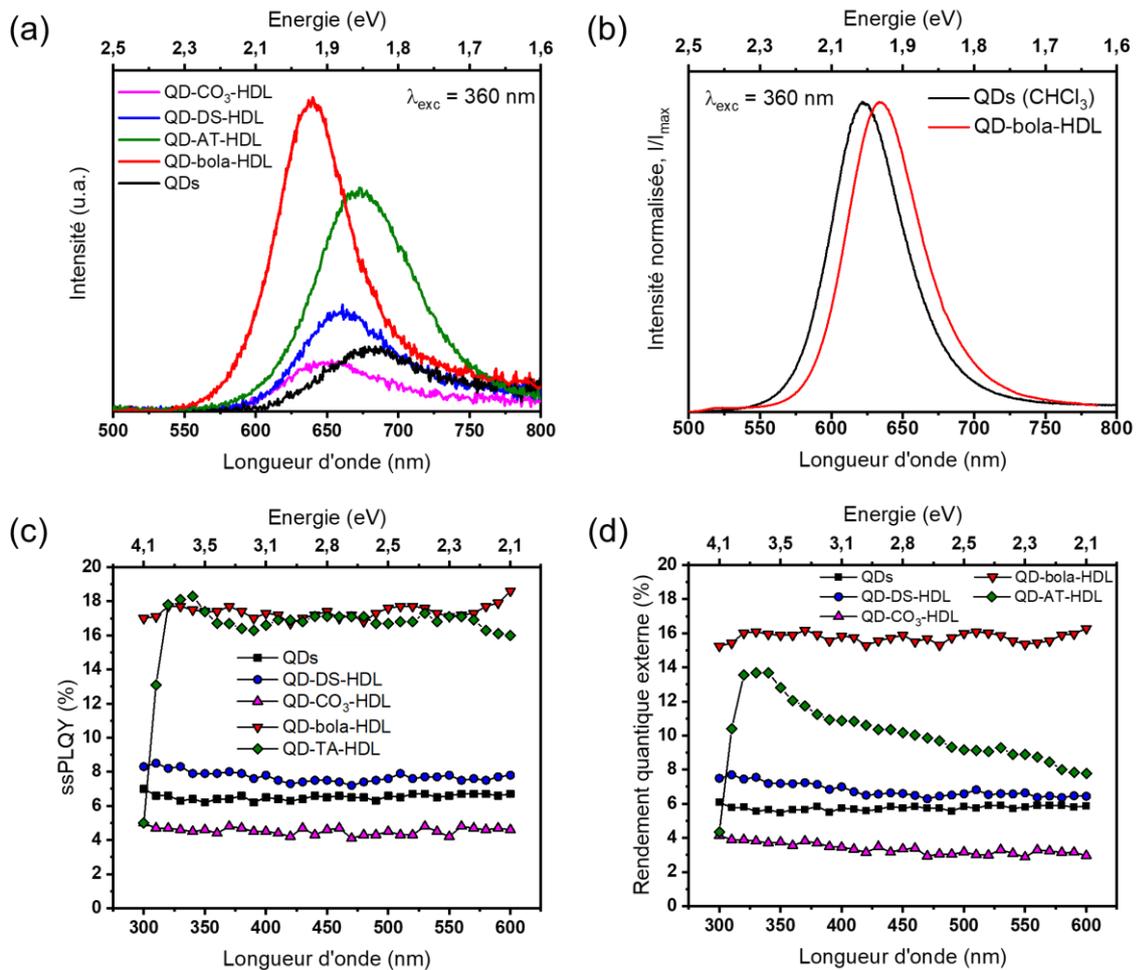


Figure 145 : a) Spectres d'émission des poudres QD-espaces-HDL synthétisés, b) comparaison entre les spectres d'émission de la poudre QD-bola-HDL et de QDs dans CHCl₃. c) et d) ssPLQY et rendements quantiques de photoluminescence externes de QD-espaces-HDL avec le même taux de charge QDs (c.-à-d. 3 %_m).

L'environnement hybride bola-HDL permet donc de reproduire un effet de dilution à l'état solide pour les QDs en dispersant statistiquement les QDs dans l'espace interfeuillet.

L'influence du taux de charge en QDs a été évaluée en suivant l'évolution du ssPLQY (**Figures 146a et b**) sur le domaine spectral 300 – 600 nm. Une valeur maximale de 18 % est obtenue pour un taux de charge de 3 %_m. Entre 0 et 1 %_m, le taux de QDs n'est pas suffisant pour obtenir un ssPLQY élevé, au-delà de 3 %_m, le ssPLQY chute pour se stabiliser au voisinage de 12 %. L'évolution des rendements quantiques externes est similaire pour l'ensemble des échantillons étudiés à celle des ssPLQY, on note simplement une légère diminution d'environ 1 %.

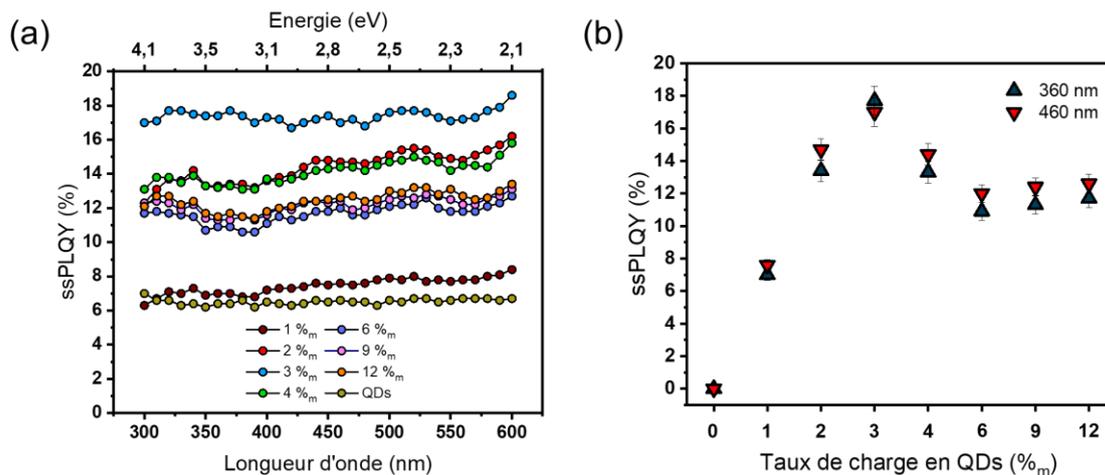


Figure 146 : a) Variations du ssPLQY pour différents taux de charges en QDs dans une matrice bola-HDL et b) comparaison entre plusieurs taux de charge en QDs à deux longueurs d'onde d'excitation (360 et 460 nm) correspondantes à des excitation commerciale.

Le composé bola-HDL n'absorbe pas la lumière dans le domaine du visible ($\lambda > 365$ nm) (Figure 147) et ne présente pas de signal d'émission. Ceci indique que les photons de longueur supérieure à 365 nm sont absorbés par les seuls QDs qui sont insérés dans les galeries. Dans ce domaine spectral aucune synergie optique n'existe entre les QDs et la matrice bola-HDL, excluant de fait le phénomène de transfert d'énergie par résonance de type Förster (de l'anglais « Förster resonance energy transfer » – FRET).

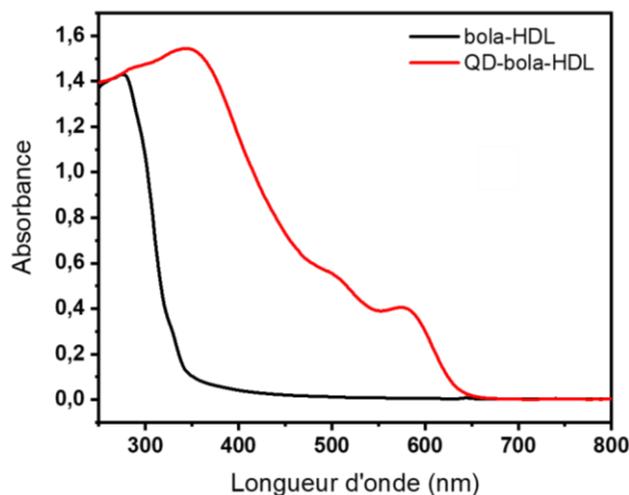


Figure 147 : Spectres UV-Visible pour les composés bola-HDL (noir) et QD-bola-HDL (rouge).

Des mesures de fluorescence résolue en temps ont été menées afin d'étudier les transferts d'énergie ayant lieu entre les QDs lorsque ceux-ci sont combinés aux HDL.

Étude de photoluminescence résolue en temps

Pour cette étude, les déclins de fluorescence ont été enregistrés à l'institut Pascal (UMR 6602 du CNRS) par F. Réveret grâce à un laser titane : Saphir ($\lambda_{exc} = 396$ nm). La longueur d'onde d'émission monitorée est variable et dépendante du composé étudié. Les mesures ont été réalisées à température ambiante. Les déclins de luminescence sont présentés sur la **figure 148**. Ces déclins ont été reproduits par l'application du modèle d'Inokuti-Hirayama (noté H.-I.) dans une approximation dipôle-dipôle. Ce modèle découle de la théorie de Förster-Dexter portant sur les transferts d'énergie et nous permet d'obtenir des renseignements sur les probabilités de transferts d'énergie.³⁴⁻³⁶ L'**équation 20** représente la fonction utilisée pour traiter les données :

$$I(t) = A \exp \left(-\frac{t}{\tau} - \alpha \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\frac{3}{n}} \right) \quad (\text{Équation 20})$$

où $I(t)$ est l'intensité de luminescence à l'instant t , τ est la durée de vie radiative de l'échantillon en nanoseconde (ns), α est la probabilité de transfert d'énergie et $n = 6$ dans l'approximation dipôle-dipôle. τ , α et le facteur pré-exponentiel A sont considérés comme des paramètres ajustables. Leurs valeurs sont données dans le **tableau 20**.

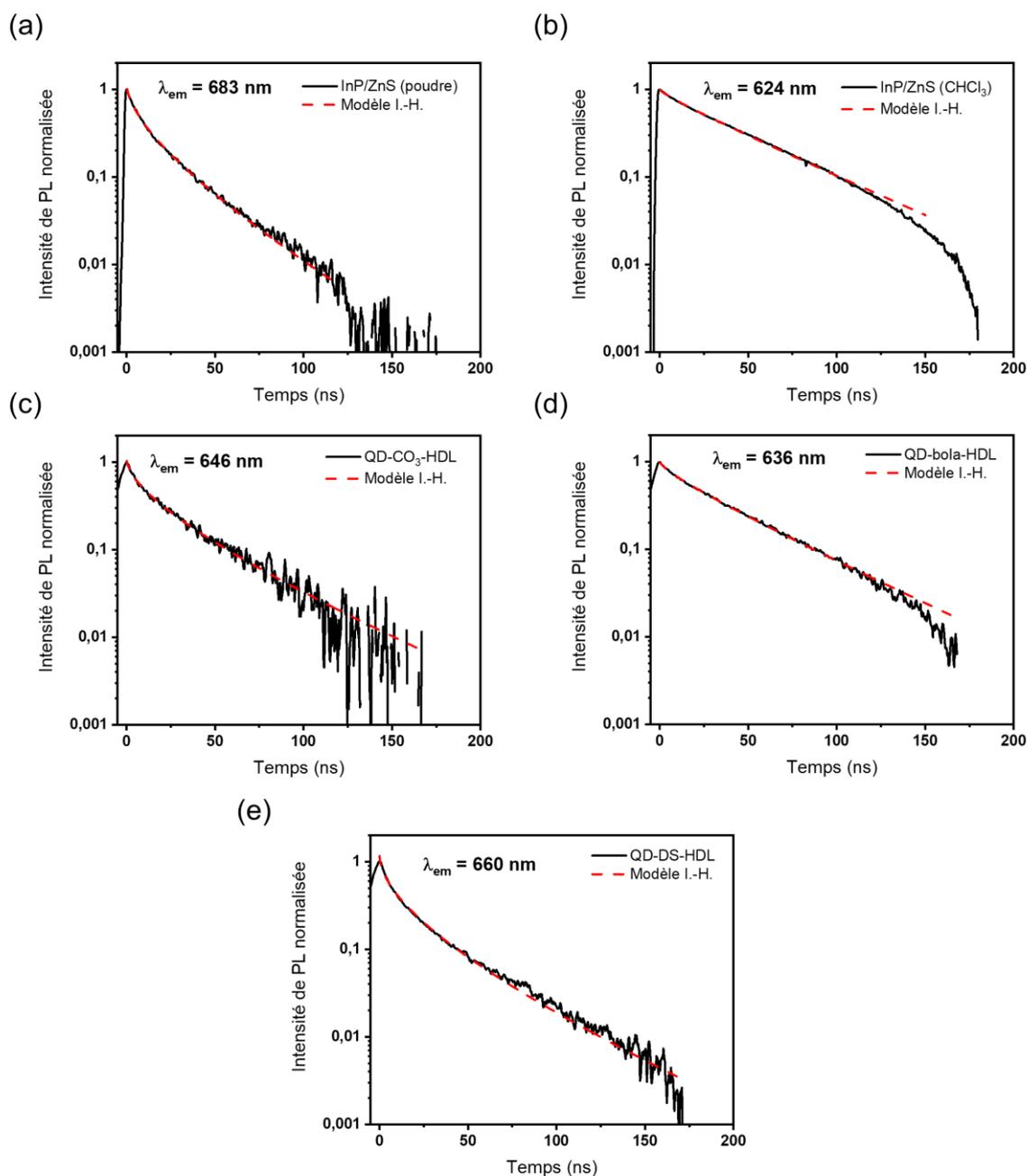


Figure 148 : Courbes de déclin de photoluminescence (en noir) pour a) la poudre de QDs InP/ZnS et b) en suspension dans $CHCl_3$ ($[QDs]_m = 1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). c), d) et e) pour les poudres QD- CO_3 -HDL, QD-bola-HDL et QD-DS-HDL. Les déclins ont été recueillis à la longueur d'onde d'émission (Figure 145a et tableau 20) à température ambiante lors d'une excitation à 396 nm. Les ajustements grâce au modèle I.-H. apparaissent en rouge.

Tableau 20 : Paramètres d'ajustement obtenus pour les déclin de fluorescence des composés étudiés ($\lambda_{exc} = 396 \text{ nm}$; R^2 : coefficient de corrélation entre le modèle I.-H. et les données expérimentales.).

Composés	λ_{em} (nm)	α (ns ⁻¹)	R^2	τ (ns)
QD-bola-HDL	636	0,28	0,9993	51
QD-DS-HDL	660	7,79	0,9956	86
QD-CO ₃ -HDL	646	3,80	0,9938	73
QDs (poudre)	683	4,63	0,9989	54
QDs (CHCl ₃) (1.5 g.L ⁻¹)	624	0,08	0,9993	53

L'exploitation de ces données révèle que la durée de vie des QDs InP/ZnS, sous forme de poudre ou de suspension dans CHCl₃, est identique et voisine de $\tau \sim 50 \text{ ns}$, cette valeur étant en accord avec les données de la littérature.^{37,38} La probabilité de transfert d'énergie α des poudres QDs, QD-DS-HDL et QD-CO₃-HDL est environ deux ordres de grandeur supérieure à celle de la suspension de QDs dans le chloroforme, ce qui indique un transfert d'énergie efficace entre les QDs dans ces mélanges physiques où ces derniers ne sont pas insérés dans l'espace interlamellaire. Ce résultat est en accord avec les analyses des spectres d'absorption UV-Visible, d'émission ainsi qu'avec l'évolution du ssPLQY présentées précédemment. Inversement, les paramètres spectroscopiques, τ et α de l'hybride QD-bola-HDL sont comparables à ceux obtenus pour les QDs seuls dispersés dans le solvant ce qui démontre un transfert d'énergie inefficace dans ce système. Ceci confirme les observations faites précédemment par DRX, SAXS et spectres d'absorbance et d'émission concluant que les **QDs sont bien dispersés et isolés au sein du système hybride QD-bola-HDL.**

Afin de pouvoir potentiellement intégrer ces composés dans un dispositif d'affichage, d'affichage et/ou d'éclairage, il est nécessaire de les disperser dans une résine. Ce point fait l'objet de la quatrième partie de ce chapitre.

IV.5. Intégration du composé hybride QD-bola-HDL dans un film silicone

IV.5.1. Élaboration du film composite et de prototypes de DELs blanches

Des films composites d'épaisseur environ 120 μm ont été préparés à partir des différentes poudres étudiées jusqu'ici (QD-espaceur-HDL), dispersées dans une matrice silicone de type polydiméthylsiloxane (PDMS). Chacune des poudres utilisées a été synthétisée avec un taux de charge en QDs de 3 %_m, qui a été déterminé comme étant le taux de charge optimal dans le cas du matériau QD-bola-HDL.

CHAPITRE IV – Encapsulation de quantum dots InP/ZnS dans une matrice hydroxyde double lamellaire

Pour les films silicone, un taux de charge en matériaux QD-espaceur-HDL de 9 %_m (environ 0,27 %_m en QDs) a été utilisé. Un film résultant de la dispersion de la suspension de QDs dans le chloroforme dans la matrice silicone avec un taux de charge en QDs de 0,27 %_m a également été préparé en suivant le même mode opératoire que celui décrit en **annexe H** de ce mémoire pour les films avec les matrices composites QD-espaceur-HDL. Les microscopies optique et électronique à balayage nous ont ensuite permis de caractériser l'homogénéité des films. La **figure 149** présente les images de microscopie optique des films synthétisés.

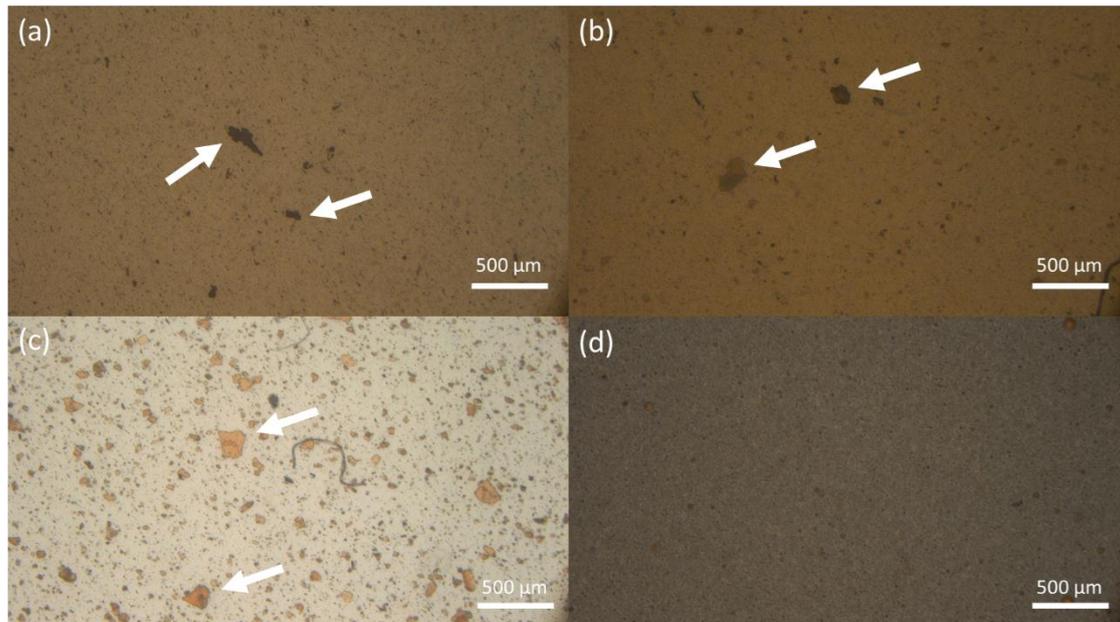


Figure 149 : Images de microscopie optique de plusieurs films composites (taux de charge en QD-espaceur-HDL = 9 %_m – en QDs ≈ 0,27 %_m) a) QDs, b) QD-DS-HDL, c) QD-CO₃-HDL et d) QD-bola-HDL.

Parmi les quatre composés testés, le film obtenu à partir de la pâte de QD-bola-HDL est le plus homogène. Dans les autres cas, les agrégats visibles à l'œil nu (flèches blanches – **Figure 149**) sont identifiés comme étant des agglomérats de composés QD/HDL.

Une analyse MEB/EDX des films composites nous a permis de confirmer l'observation faite précédemment.

Les **figures 150a** à **d** rassemblent les images MEB enregistrées avec une tension de fonctionnement de 10 kV pour les films avec les QDs seuls, les poudres QD-DS-HDL et QD-CO₃-HDL et la pâte QD-bola-HDL. Ces images confirment ce qui a été observé en microscopie optique que nous pouvons résumer au travers des points suivants :

- Les films avec les poudres de QD-CO₃-HDL et de QDs sont très hétérogènes (**Figures 150a** et **b**).
- Un classement en termes d'homogénéité de distribution des charges peut être fait avec par ordre d'homogénéité croissante : QD-bola-HDL > QD-DS-HDL > QD-CO₃-HDL > QDs. Cette tendance est cohérente avec les résultats précédents (DRX notamment **page 190**) qui montraient

que les QDs restaient plutôt à la surface des feuillets HDL si ceux-ci ne sont pas fonctionnalisés par le bola. Les ligands de surface des QDs n'étant pas compatibles avec la résine silicone environnante, les QDs s'agglomèrent et perdent leurs propriétés de photoluminescence par transfert d'énergie.

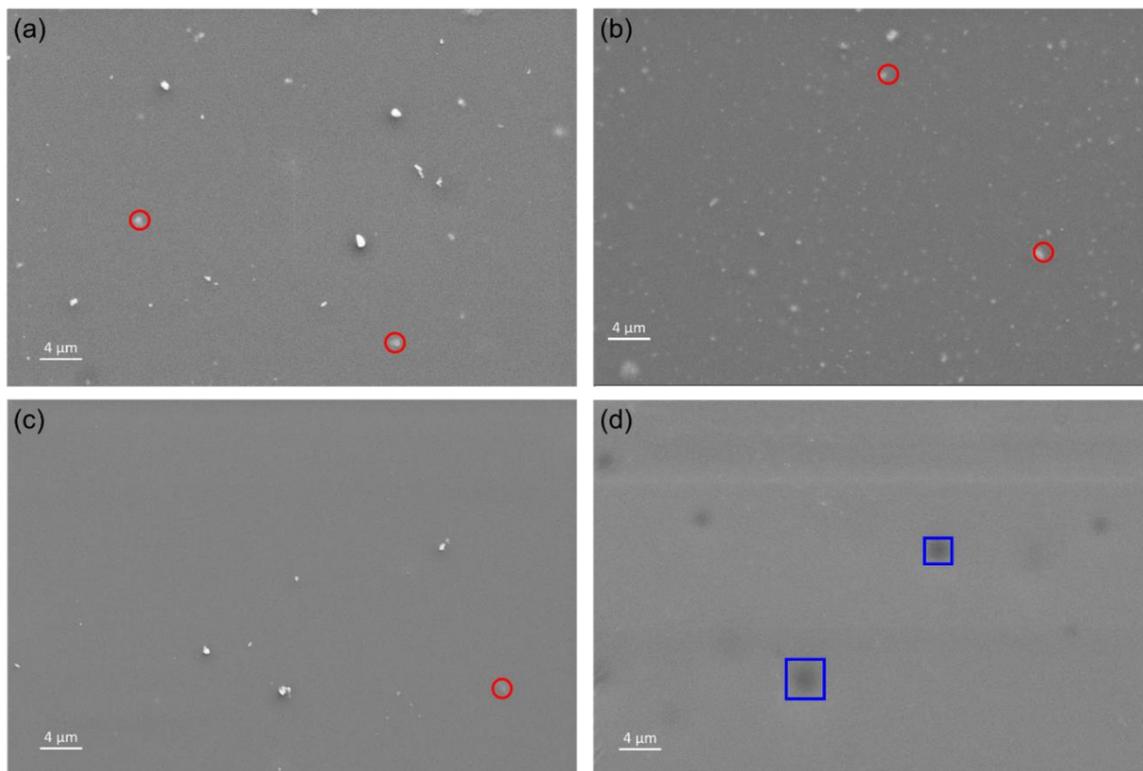


Figure 150 : Images MEB des films composites obtenus à partir des poudres a) de QDs, b) de QD-CO₃-HDL, c) de QD-DS-HDL et d) de la pâte QD-bola-HDL d) (taux de charge en QDs 0,27 %_m). Les cercles rouges correspondent aux zones analysées en EDX (voir **figure 151**), sur la figure d les zones sombres (encadrées en bleu) correspondent à des bulles formées lors de la polymérisation du film.

Les agrégats visibles sur les images MEB (entourés en rouge) ont été analysés par EDX (**Figures 151a à c**) et sont principalement composés de zinc, d'aluminium, d'indium, de phosphore et de soufre, ce qui correspond à la composition des HDL et des QDs (c'est-à-dire matrices HDL à base de Zn/Al et de QDs InP/ZnS).

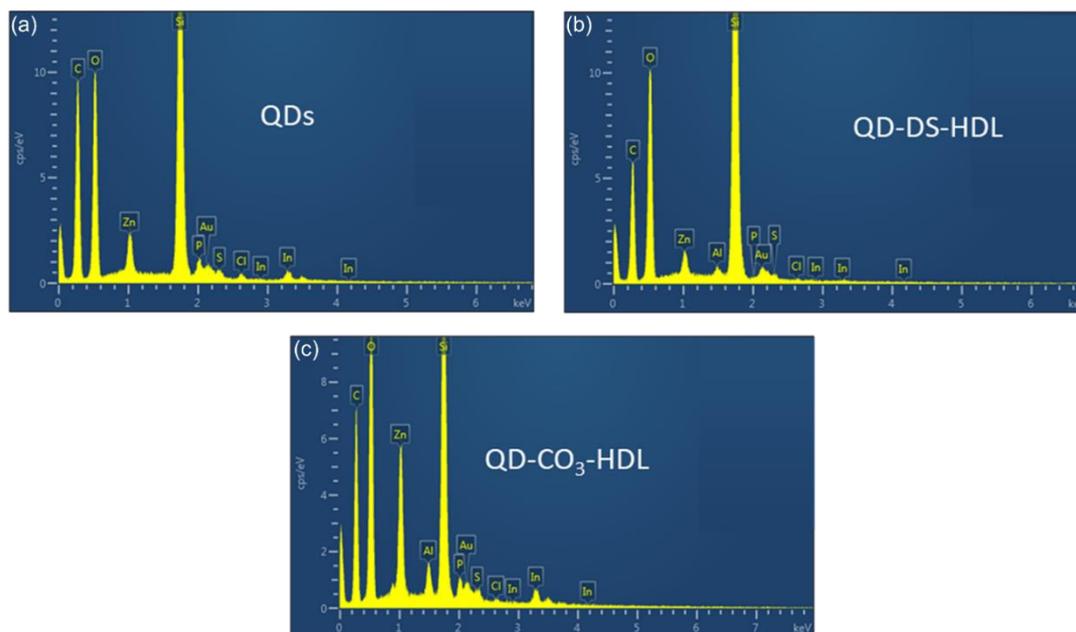


Figure 151 : Analyses EDX des agrégats mis en évidence par les cercles rouges sur la **figure 150** pour les films composites obtenus à partir des poudres a) de QDs, b) de QD-CO₃-HDL et c) de QD-DS-HDL.

Comme le montrent les images des films composites élaborés présentés sur les **figures 152a à e**, l'hybride QD-bola-HDL est dispersé de façon très homogène dans le film silicone. En effet, sous excitation UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) le film produit une lumière rouge intense et homogène, ce qui n'est pas le cas avec les autres matrices à base de QDs (QDs, QD-CO₃-HDL et QD-DS-HDL).

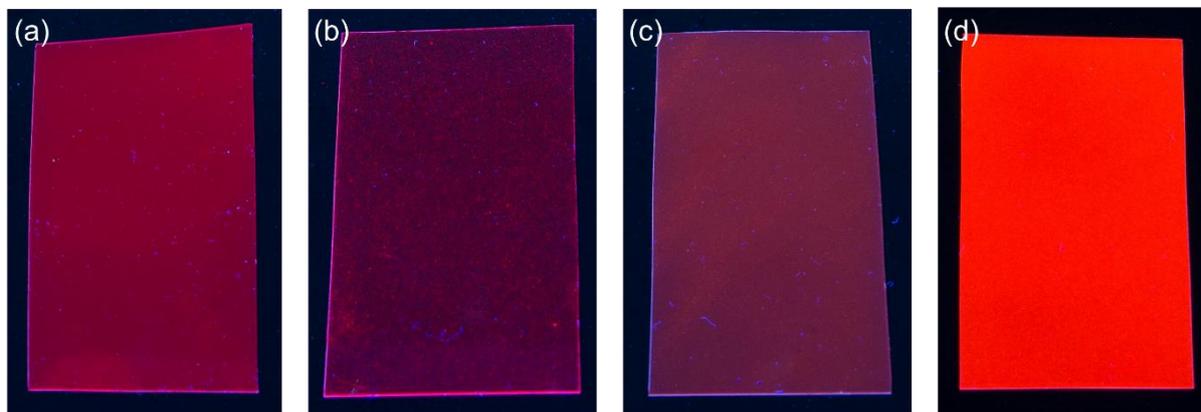


Figure 152 : Photographies de films composites contenant de la poudre a) de QDs, b) de QD-CO₃-HDL, c) de QD-DS-HDL et d) de pâte de QD-bola-HDL (taux de charge en QDs = 0,27 %) sous excitation UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

L'ensemble de ces résultats confirme l'utilité de la matrice bola-HDL pour disperser statistiquement les QDs dans un environnement proche de celui observé dans le cas de leur dispersion dans le chloroforme. Ce phénomène explique le fait que l'intensité d'émission obtenue pour un film contenant la matrice QD-bola-HDL est largement supérieure à celle obtenue pour un film silicone contenant uniquement des QDs.

Dans les dispositifs d'affichage/visualisation ou encore d'éclairage on s'intéresse à des matériaux luminescents dotés de couleurs d'émissions saturées, donc présentant des spectres d'émission

étroits. Cette propriété permet de contrôler finement la couleur d'émission résultant de combinaisons de luminophores soumis à une excitation provenant de DELs bleue et/ou UV. Expérimentalement, les couleurs associées à nos films composites ont été caractérisées au moyen d'une sphère d'intégration permettant de déterminer les coordonnées trichromatiques. Ces coordonnées, obtenues pour une excitation à 465 nm, sont reportées sur le diagramme CIE (x,y) 1931. Plus les coordonnées sont proches des bords du triangle de chromaticité, plus la lumière est saturée. Comme le montre la **figure 153**, le film Silicone/QD-bola-HDL émet la couleur rouge la plus saturée de tous les films composites étudiés.

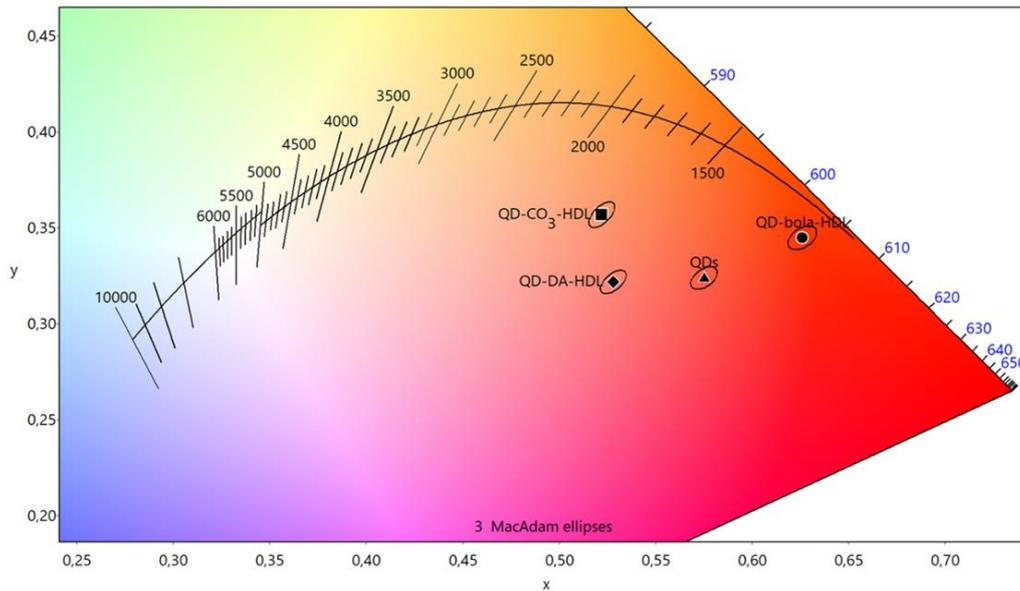


Figure 153 : Coordonnées trichromatiques des films composites étudiés ($\lambda_{exc} = 465 \text{ nm}$).

La potentielle utilisation du film Silicone/QD-bola-HDL en tant que luminophore rouge dans un dispositif d'éclairage à DEL est testée dans la partie qui suit. Des films silicone contenant un luminophore jaune couramment employé, le YAG:Ce³⁺ et associé au composé QD-bola-HDL ont ainsi été combinés à une DEL bleue émettant à 465 nm. Le taux de charge en QD-bola-HDL a été augmenté jusqu'à 1 %_m permettant ainsi d'observer une émission lumineuse encore plus intense. Il est à noter que seuls ces deux taux de charge (0,27 %_m et 1 %_m en matériaux luminescents) ont été testés, aucune étude d'optimisation de la quantité en QDs n'a été menée par manque de temps.

L'objectif d'utiliser un luminophore rouge en combinaison à un luminophore jaune et une DEL bleue est de permettre l'obtention d'une lumière blanche chaude (température de couleur proche de 3000 K) et un indice de rendu de couleur (IRC) élevé (> 90). Pour cela plusieurs configurations ont été évaluées en sphère d'intégration (voir **Annexe A**) :

1. Film Silicone/YAG:Ce³⁺ (configuration de référence) *,
2. Film Silicone/YAG:Ce³⁺ + Film Silicone/QD-bola-HDL **,
3. Film Silicone/QD-bola-HDL + Film Silicone/YAG:Ce³⁺,
4. Film Silicone/YAG:Ce³⁺ + Film Silicone/QD-bola-HDL + Film Silicone/QD-bola-HDL.

CHAPITRE IV – Encapsulation de quantum dots InP/ZnS dans une matrice hydroxyde double lamellaire

** Le film YAG:Ce³⁺ d'une épaisseur de 100 µm et chargé à 30%_m en luminophore a été optimisé dans le cadre de travaux antérieure (voir thèse Paul Legentil).*

*** Le film QD-bola-HDL d'une épaisseur de 120 µm est chargé à 1%_m en QDs (30 %_m en QD-bola-HDL).*

Dans le cas de la configuration 1, on observe une lumière blanche froide (6144 K) avec un IRC faible (76,7) en raison du manque de contribution spectrale dans le domaine du rouge (**Figure 154a**).

Lorsque le film Silicone/QD-bola-HDL est ajouté au film de YAG:Ce³⁺, le spectre d'émission change (**Figure 154b**). En effet, en plus de l'émission jaune du film Silicone/YAG:Ce³⁺ on observe la composante rouge liée au film Silicone/QD-bola-HDL. Cette association conduit à une température de couleur plus chaude (5410 K) et une nette amélioration de l'IRC qui passe à 82,2. L'ordre dans lequel les films sont placés sur la DEL bleue a également une influence sur la distribution spectrale. Lorsque le film de Silicone/QD-bola-HDL est placé sur le film Silicone/YAG:Ce³⁺ (configuration 2) la composante rouge est plus marquée, ce qui peut s'expliquer par une réabsorption de la lumière jaune émise par le film Silicone/YAG:Ce³⁺ par le film de QD-bola-HDL permettant ainsi d'augmenter la quantité de lumière extraite de ce film, ce qui aboutit à un meilleur IRC et à une température de couleur plus chaude que pour la configuration 3 (**Tableau 21**).

La configuration 4 consiste en l'étude de l'épaisseur du film Silicone/QD-bola-HDL. En couplant deux films Silicone/QD-bola-HDL de mêmes épaisseur et composition, on observe une exaltation de la contribution liée au luminophore rouge aux alentours de 640 nm. Les paramètres photométriques de cette configuration, résumés dans le **tableau 21**, sont proches des valeurs requises pour des applications dans le domaine de l'éclairage. ³⁹

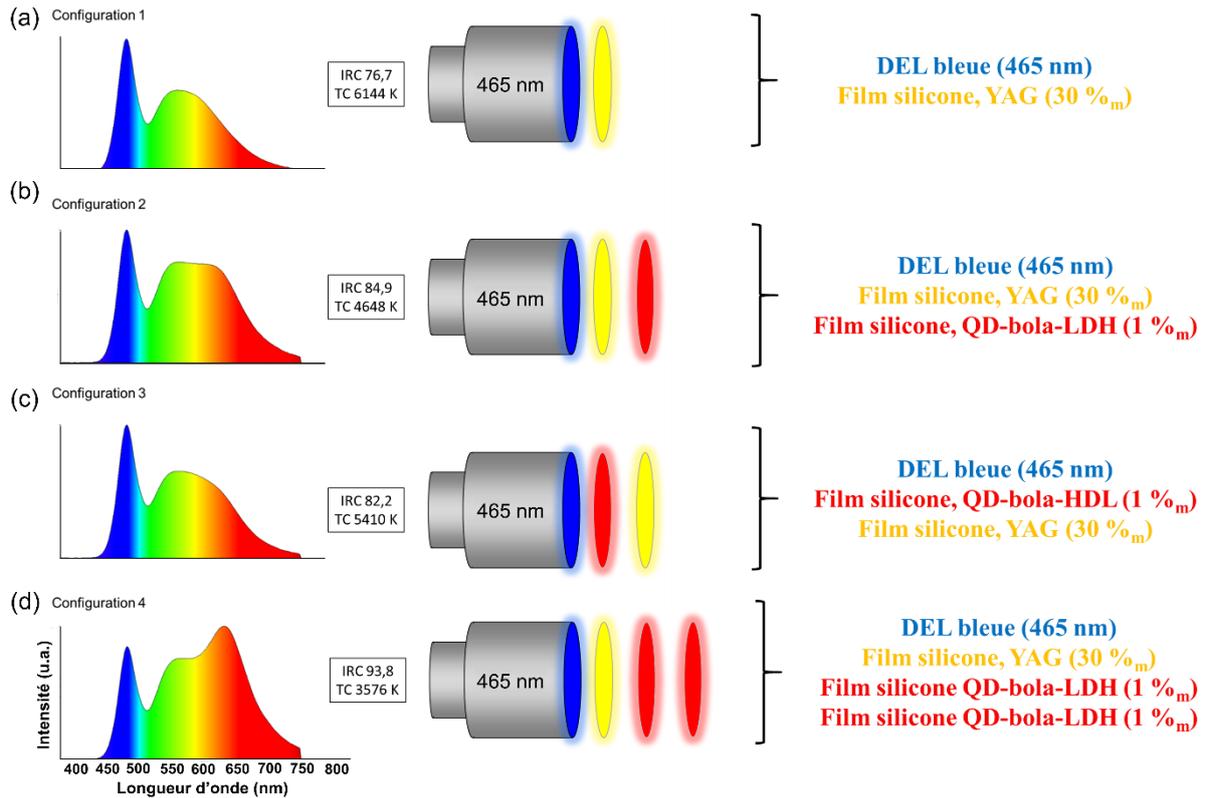


Figure 154 : Spectres d'émission et prototypes de DELS blanches conçus à partir des configurations décrites en page 201.

Le **tableau 21** présente les résultats d'IRC et de température de couleur obtenus pour les différentes configurations.

Tableau 21 : Paramètres photométriques mesurés pour les configurations étudiées.

Configurations	T (K)	IRC
1 (référence)	6144	76,7
2	4648	84,9
3	5410	82,2
4	3576	93,8

Il convient de noter que par manque de temps, différents paramètres intéressants n'ont pas pu être étudiés comme le taux de charge en composite QD-bola-HDL ou encore l'ajout de matériaux diffusants (hauts indices de réfraction comme par exemple ZrO_2 , etc.).

La prochaine partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la stabilité sous irradiation de films composites luminescents avec comme charges le composé hybride QD-bola-HDL. Cela permettra de valider leur utilisation potentielle dans les domaines de visualisation ou de l'éclairage.

IV.5.2. Étude de la stabilité des films Silicone/QD-bola-HDL sous irradiation

Dans cette partie, nous avons examiné l'évolution des propriétés de photoluminescence des films composites chargés avec des QDs ou avec la matrice hybride QD-bola-HDL soumis à une irradiation continue de plusieurs heures. Le dispositif utilisé pour mener cette étude est décrit dans l'**annexe A**. Brièvement, l'échantillon est soumis au rayonnement d'une DEL UV, violette ou bleue de différentes puissances. L'analyse consiste en l'acquisition de spectres d'émission toutes les 20 minutes sur une période d'environ 25 heures. L'aire sous le pic d'émission est calculée puis reportée en fonction du temps.

Les résultats obtenus pour des films composite silicone/QDs et silicone/QD-bola-HDL soumis à une irradiation DEL UV ($\lambda_{exc} = 375$ nm) d'une puissance de 61 W.m^{-2} sont présentés sur la **figure 155**. Ce dernier film présente un signal d'émission faible, ce résultat peut être associé aux observations faites précédemment : la forte agrégation de ces derniers qui conduit à une extinction des propriétés d'émission de luminescence.

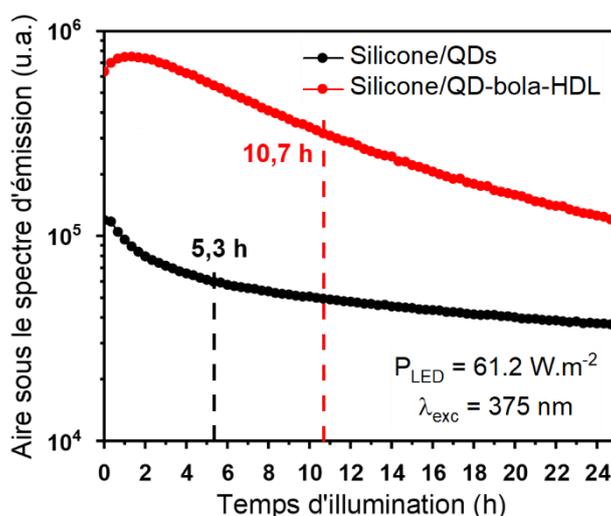


Figure 155 : Variation des aires sous les pics d'émission en fonction du temps d'irradiation pour les films composites Silicone/QD-bola-HDL (tracé rouge) et Silicone/QD (tracé noir) (taux de charge en QDs 0,27 %_m dans les deux cas).

Conformément aux résultats présentés précédemment, le film silicone/QD-bola-HDL est plus luminescent que son homologue sans HDL au temps t_0 . On note une augmentation d'environ 20 % de son intensité d'émission au cours des 2 premières heures d'exposition, phénomène que nous n'avons pas su expliquer très clairement. Un comportement similaire a été reporté dans plusieurs autres études sur des QDs de type PbS⁴⁰ et CdSe,⁴¹ et a été expliqué par l'adsorption de molécules d'eau proche de la surface des QDs qui photo-oxydent la surface ou par un réarrangement des ligands de surface, du fait de la présence à la fois du bola et du film silicone polymérisé, ce dernier effet a été écarté.

L'évolution temporelle des spectres d'émission dans les premières heures de l'illumination (< 4 heures) révèle en outre un décalage vers le bleu d'environ 8 nm de la bande d'émission

(**Figure 157**), qui pourrait être associée à une réduction de la taille du cœur InP. Ce phénomène pourrait être attribué à la diffusion des molécules d'eau et d'oxygène à l'interface cœur/coquille qui pourrait être expliquée par un désaccord de maille élevé (environ 8 %) entre InP et ZnS. Ce désaccord structural conduit à un dépôt inhomogène de la coquille qui est bien mis en évidence par les analyses EDX présentées à la **figure 156**.

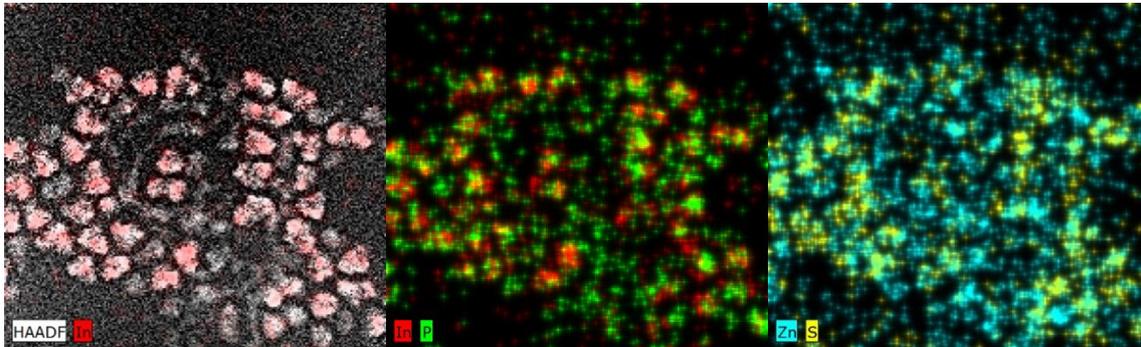


Figure 156 : Cartographie EDX de QDs InP/ZnS (In en rouge, P en vert, Zn en bleu et S en jaune).

Cette diffusion des molécules d'eau (piégée au moment de la synthèse de l'HDL) pourrait être suivie d'un processus de photo-oxydation réduisant ainsi la taille du cœur InP et expliquant le décalage vers les plus faibles longueurs d'onde du pic d'émission. Cette modification de l'état de surface du cœur pourrait en outre contribuer à passiver les défauts de surface et rendre compte de l'augmentation de luminescence observée.

S'ensuit une dépréciation progressive de l'intensité de photoluminescence avec une cinétique qui semble plus marquée dans le film silicone/QD-bola-HDL que dans le film silicone/QD lors des premières 24 heures. Le premier voit toutefois son intensité chuter de moitié après plus de 10 heures d'irradiation contre environ seulement 5 heures pour le second. L'essai a été interrompu après 24 heures d'exposition. A ce terme, le composite silicone/QD-bola-HDL conserve encore 20% de son intensité d'émission prise à t_0 avec une photoluminescence toujours perceptible à l'œil alors que dans le même temps, le composite silicone/QD apparaît éteint.

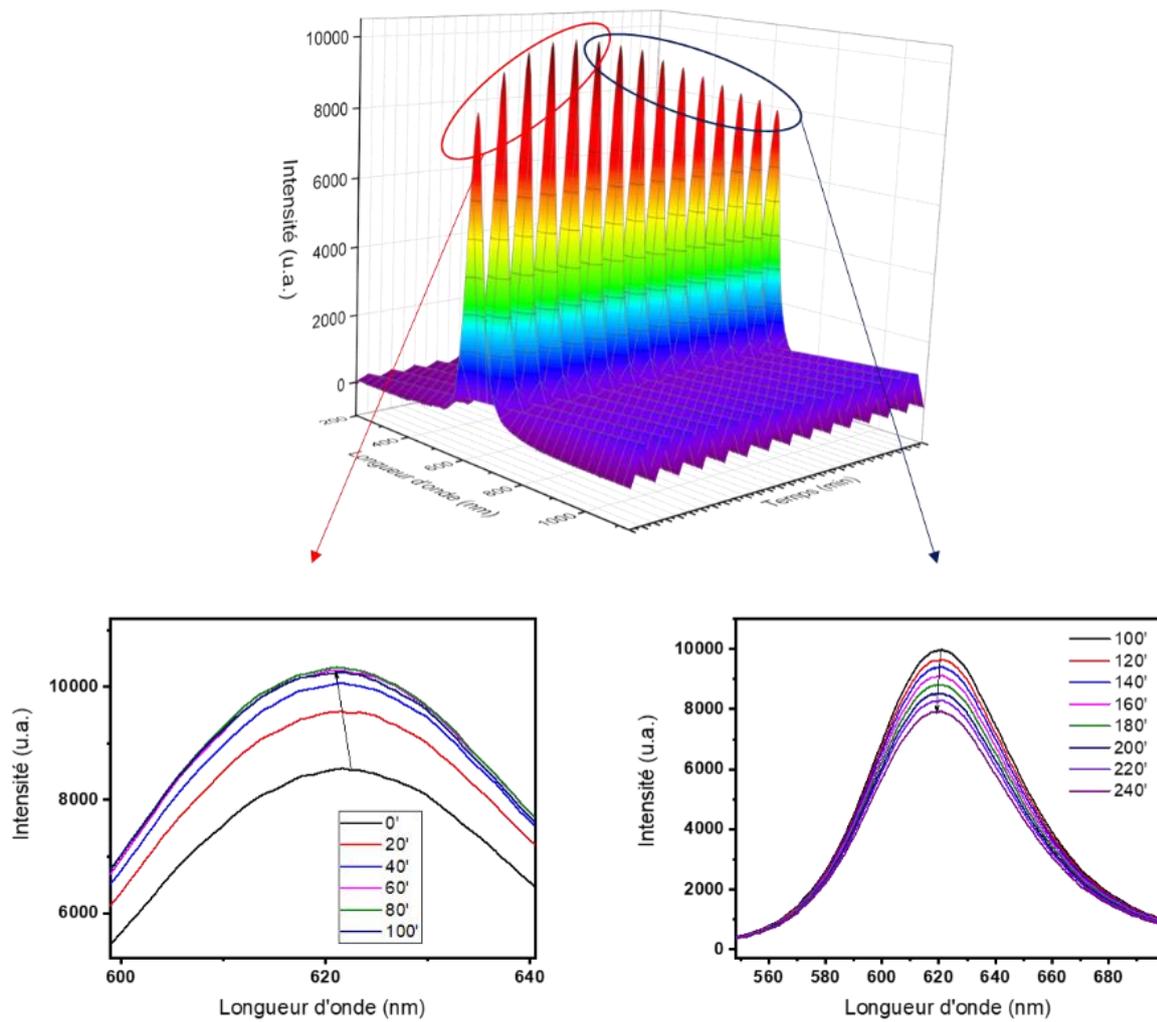


Figure 157 : Variation spectrale dans les premiers stades de l'illumination UV ($\lambda_{exc} = 375$ nm) (240 premières minutes) : de 0 à 100 minutes (cercle rouge) et de 100 à 240 minutes (cercle bleu foncé).

Nous avons poursuivi cette étude en nous intéressant au comportement des films composites présentant un taux de charge en QDs de 1 %_m (30 %_m de QD-bola-HDL). Cette étude a été menée avec des diodes électroluminescentes émettant dans le bleu à 458 nm ($P = 4300 \text{ W.m}^{-2}$), le violet à 405 nm ($P = 3163 \text{ W.m}^{-2}$) et l'UV à 375 nm ($P = 61 \text{ W.m}^{-2}$) (**Figure 158**).

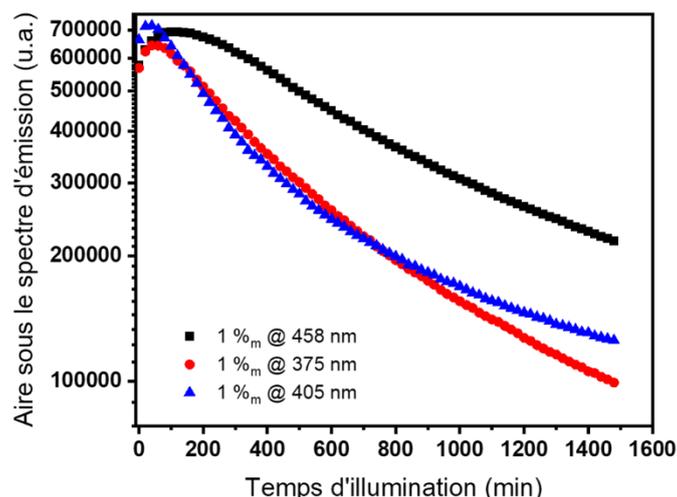


Figure 158 : Variation des aires sous les pics d'émission en fonction du temps d'irradiation pour le film composite QD-bola-HDL (taux de charge en QDs 1 %_m) sous différentes longueurs d'onde d'excitation.

Nonobstant le même phénomène d'intensification de la photoluminescence en début d'irradiation, on note qu'une irradiation bleue est bien moins délétère qu'une irradiation plus énergétique UV ou proche UV, ce qui est de bonne augure dans une perspective d'application en éclairage utilisant une DEL bleue.

IV.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'intercalation de QDs InP/ZnS dans une matrice hybride organique/inorganique bola-HDL de composition Zn_2Al . Une méthode originale, facile à mettre en œuvre et innovante, que nous avons appelée méthode SMIS (de l'anglais « Size-Matching Interlayer Space method »), a rendu cette intercalation possible. En effet, l'utilisation d'une structure HDL rigide à piliers (bola) et l'absence d'échange de ligands pour les QDs en font une méthode de choix et qui peut être vue comme une rupture technologique pour le développement de composés d'intercalation à haute valeur ajoutée pouvant trouver des applications dans des domaines tels que celui de l'éclairage ou encore de l'affichage. Très souvent utilisé, le phénomène d'exfoliation ne constitue pas ici la clef pour une meilleure dispersion et protection des espèces optiquement actives au sein d'une matrice HDL, ceci peut être considéré comme un changement de paradigme par rapport à l'ensemble des articles du domaine.

L'intercalation des QDs dans les galeries du matériau lamellaire a été démontrée par des analyses DRX et SAXS corrélées à une étude de spectroscopie infrarouge.

Les caractérisations optiques ont confirmé le fort intérêt de cette méthode qui permet aux QDs d'être intercalés dans la galerie du matériau HDL de manière isolée et non-agrégés. En effet, les spectres de fluorescence montrent un comportement du composé QD-bola-HDL proche de celui obtenu pour une dispersion de QDs dans le chloroforme. Ceci montre l'effet de dilution à l'état solide apporté par l'hybride bola-HDL. Par ailleurs, une probabilité de transferts d'énergie QD-QD dans le matériau

CHAPITRE IV – Encapsulation de quantum dots InP/ZnS dans une matrice hydroxyde double lamellaire

hybride QD-bola-HDL du même ordre de grandeur que celle observée dans le cas d'une suspension de QDs a été mise en évidence étayant ainsi la conclusion formulée précédemment.

L'incorporation de la pâte de QD-bola-HDL dans les films composites à base de silicone a permis de mettre en évidence le caractère bénéfique de l'environnement bola-HDL vis-à-vis d'une dégradation des propriétés de photoluminescence des QDs soumis à une irradiation continue UV ou bleue. De plus, l'élaboration de prototypes de DELs blanches à partir du film Silicone/QD-bola-HDL associé à un film Silicone/YAG:Ce³⁺ a démontré la possibilité d'obtenir une lumière blanche chaude (IRC 94 ; TC 3576 K). Cette étude ouvre donc la voie à l'élaboration de luminophores performants pour des applications dans de nombreux domaines de l'optique dont l'éclairage, la visualisation ou encore l'affichage.

IV.7. Références

- (1) Buso, D.; Jasieniak, J.; Lay, M. D. H. H.; Schiavuta, P.; Scopece, P.; Laird, J.; Amenitsch, H.; Hill, A. J.; Falcaro, P. Highly Luminescent Metal-Organic Frameworks Through Quantum Dot Doping. *Small* **2012**, *8* (1), 80–88. <https://doi.org/10.1002/sml.201100710>.
- (2) Sohail Haroone, M.; Li, L.; Ahmad, A.; Huang, Y.; Ma, R.; Zhang, P.; Hu, Y.; Muhammad Kaleem, Q.; Lu, J. Luminous Composite Ultrathin Films of CdTe Quantum Dots/Silk Fibroin Co-Assembled with Layered Doubled Hydroxide: Enhanced Photoluminescence and Biosensor Application. *J. Mater.* **2018**, *4* (2), 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.05.002>.
- (3) Cho, S.; Hong, S. C.; Kim, S. Quantum Dot-Layered Double Hydroxide Composites for near-Infrared Emitting Codes. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (3), 450–457. <https://doi.org/10.1039/c3tc31699h>.
- (4) Valleix, R.; Zhang, Q.; Boyer, D.; Boutinaud, P.; Chadeyron, G.; Feng, Y.; Okuno, H.; Réveret, F.; Hintze-Bruening, H.; Leroux, F. A First Wide-Open LDH Structure Hosting InP/ZnS QDs: A New Route Toward Efficient and Photostable Red-Emitting Phosphor. *Adv. Mater.* **2021**, 2103411. <https://doi.org/10.1002/adma.202103411>.
- (5) Aguilera-Sigalat, J.; Bradshaw, D. Synthesis and Applications of Metal-Organic Framework-Quantum Dot (QD at MOF) Composites. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 267–291. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.08.004>.
- (6) So, M. C.; Wiederrecht, G. P.; Mondloch, J. E.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Metal-Organic Framework Materials for Light-Harvesting and Energy Transfer. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (17), 3501–3510. <https://doi.org/10.1039/c4cc09596k>.
- (7) Wu, T.; Liu, X.; Liu, Y.; Cheng, M.; Liu, Z.; Zeng, G.; Shao, B.; Liang, Q.; Zhang, W.; He, Q. Application of QD-MOF Composites for Photocatalysis: Energy Production and Environmental Remediation. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *403*, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213097>.
- (8) Benício, L. P. F.; Silva, R. A.; Lopes, J. A.; Eulálio, D.; dos Santos, R. M. M.; De Aquino, L. A.; Vergütz, L.; Novais, R. F.; Da Costa, L. M.; Pinto, F. G.; Tronto, J. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials for Applications in Agriculture | Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanomateriais Para Aplicações Na Agricultura. *Rev. Bras. Cienc. do Solo* **2015**, *39* (1). <https://doi.org/10.1590/01000683rbc20150817>.
- (9) Chang, Z.; Evans, D. G.; Duan, X.; Vial, C.; Ghanbaja, J.; Prevot, V.; De Roy, M.; Forano, C. Synthesis of [Zn-Al-CO₃] Layered Double Hydroxides by a Coprecipitation Method under Steady-State Conditions. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178* (9), 2766–2777. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.024>.
- (10) Ansy, K. M.; Lee, J. H.; Piao, H.; Choi, G.; Choy, J. H. Stabilization of Antioxidant Gallate in Layered Double Hydroxide by Exfoliation and Reassembling Reaction. *Solid State Sci.* **2018**, *80*, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.04.001>.
- (11) Langry, A.; Cellier, J.; Hintze-Bruening, H.; Leroux, F. In Situ Generation of Layered Single- or Double-Hydroxide Inorganic Platelets (LSH and LDH) Assisted by Bola Amphiphiles. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (9), 3005–3013. <https://doi.org/10.1039/c7dt03191b>.
- (12) Mahjoubi, F. Z.; Khalidi, A.; Abdennouri, M.; Barka, N. Zn–Al Layered Double Hydroxides Intercalated with Carbonate, Nitrate, Chloride and Sulphate Ions: Synthesis, Characterisation and Dye Removal Properties. *J. Taibah Univ. Sci.* **2017**, *11* (1), 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.10.007>.
- (13) Legentil, P.; Leroux, F.; Therias, S.; Boyer, D.; Chadeyron, G. Sulforhodamine B-LDH Composite as a Rare-Earth-Free Red-Emitting Phosphor for LED Lighting. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (34), 11906–11915. <https://doi.org/10.1039/d0tc02802a>.

- (14) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chemistry of Materials*. May 14, 2013, pp 1465–1476. <https://doi.org/10.1021/cm4000476>.
- (15) Drezdron, M. A. Synthesis of Isopolymetalate-Pillared Hydrotalcite via Organic-Anion-Pillared Precursors. *Inorg. Chem.* **1988**, 27 (25), 4628–4632. <https://doi.org/10.1021/ic00298a024>.
- (16) Anderson, R.; Buscall, R.; Eldridge, R.; Mulvaney, P.; Scales, P. Concentrated Aqueous Synthesis of Nanoparticles Using Comb-Graft Copolymer Stabilisers: The Effect of Stabiliser Architecture. *RSC Adv.* **2014**, 4 (87), 46876–46886. <https://doi.org/10.1039/c4ra05915h>.
- (17) Fishman, A.; Acton, A.; Lee-Ruff, E. A Simple Preparation of PEG-Carboxylates by Direct Oxidation. *Synth. Commun.* **2004**, 34 (12), 2309–2312. <https://doi.org/10.1081/SCC-120038518>.
- (18) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M. Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size Metal Particles. *Solid State Ionics* **1989**, 32–33 (PART 1), 198–205. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90222-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90222-1).
- (19) Poul, L.; Jouini, N.; Fievet, F. Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study. *Chem. Mater.* **2000**, 12 (10), 3123–3132. <https://doi.org/10.1021/cm991179j>.
- (20) Cho, S.; Kwag, J.; Jeong, S.; Baek, Y.; Kim, S. Highly Fluorescent and Stable Quantum Dot-Polymer-Layered Double Hydroxide Composites. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (7), 1071–1077. <https://doi.org/10.1021/cm3040505>.
- (21) Liang, R.; Yan, D.; Tian, R.; Yu, X.; Shi, W.; Li, C.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. Quantum Dots-Based Flexible Films and Their Application as the Phosphor in White Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (8), 2595–2600. <https://doi.org/10.1021/cm404218y>.
- (22) Tamang, S.; Beaune, G.; Texier, I.; Reiss, P. Aqueous Phase Transfer of InP/ZnS Nanocrystals Conserving Fluorescence and High Colloidal Stability. *ACS Nano* **2011**, 5 (12), 9392–9402. <https://doi.org/10.1021/nn203598c>.
- (23) Shabaniyan, M.; Hajibeygi, M.; Raeisi, A. *FTIR Characterization of Layered Double Hydroxides and Modified Layered Double Hydroxides*; Elsevier Ltd, 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101903-0.00002-7>.
- (24) Arizaga, G. G. C.; Gardolinski, J. E. F. da C.; Schreiner, W. H.; Wypych, F. Intercalation of an Oxalatoxonobate Complex into Layered Double Hydroxide and Layered Zinc Hydroxide Nitrate. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 330 (2), 352–358. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.025>.
- (25) Alibakhshi, E.; Ghasemi, E.; Mahdavian, M.; Ramezanzadeh, B. Corrosion Inhibitor Release from Zn-Al-[PO₄]-[CO₃] Layered Double Hydroxide Nanoparticles. *Prog. Color. Color. Coatings* **2016**, 9 (4), 233–248.
- (26) Guenane, M.; Forano, C.; Besse, J. P. Intercalation of Organic Pillars in [Zn-Al] and [Zn-Cr] Layered Double Hydroxides. *Mater. Sci. Forum* **1994**, 152–5, 343–346. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.152-153.343>.
- (27) Bowers, A.; Halsall, T. G.; Jones, E. R. H.; Lemin, A. J. 520. The Chemistry of the Triterpenes and Related Compounds. Part XVIII. Elucidation of the Structure of Polyporenic Acid C. *J. Chem. Soc.* **1953**, No. 2548, 2548. <https://doi.org/10.1039/jr9530002548>.
- (28) Plank, J.; Pöllmann, K.; Zouaoui, N.; Andres, P. R.; Schaefer, C. Synthesis and Performance of Methacrylic Ester Based Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Hydroxy Terminated Poly(Ethylene Glycol) Side Chains. *Cem. Concr. Res.* **2008**, 38 (10), 1210–1216. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.007>.

- (29) Xu, G.; Zeng, S.; Zhang, B.; Swihart, M. T.; Yong, K. T.; Prasad, P. N. New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (19), 12234–12327. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00290>.
- (30) Tessier, M. D.; Dupont, D.; De Nolf, K.; De Roo, J.; Hens, Z. Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (13), 4893–4898. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02138>.
- (31) Williams, N. E.; Gosztola, D. J.; Wang, L.; Sun, C.; Janke, E. M.; She, C.; Talapin, D. V.; Schaller, R. D.; Engel, G. S.; Lee, B.; Zherebetsky, D.; Hudson, M. H. Origin of Broad Emission Spectra in InP Quantum Dots: Contributions from Structural and Electronic Disorder. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (46), 15791–15803. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08753>.
- (32) Laufersky, G.; Bradley, S.; Frécaut, E.; Lein, M.; Nann, T. Unraveling Aminophosphine Redox Mechanisms for Glovebox-Free InP Quantum Dot Syntheses. *Nanoscale* **2018**, *10* (18), 8752–8762. <https://doi.org/10.1039/C8NR01286E>.
- (33) Thuy, U. T. D.; Thuy, P. T.; Liem, N. Q.; Li, L.; Reiss, P. Comparative Photoluminescence Study of Close-Packed and Colloidal InP/ZnS Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96* (7), 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.3291049>.
- (34) Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (5), 836–850. <https://doi.org/10.1063/1.1699044>.
- (35) Förster, T. Experimentelle Und Theoretische Untersuchung Des Zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie. *Z. Naturforsch. 4a* **1949**, *5*, 321.
- (36) Inokuti, M.; Hirayama, F. Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43* (6), 1978–1989. <https://doi.org/10.1063/1.1697063>.
- (37) Bang, J.; Lim, M.; Lee, W.; Bang, G.; Lee, W.; Park, Y.; Kwon, Y.; Jung, Y.; Kim, S. Synthesis of Far-Red- and Near-Infrared-Emitting Cu-Doped InP/ZnS (Core/Shell) Quantum Dots with Controlled Doping Step and Their Surface Functionalization for Bioconjugation. *Nanoscale* **2019**. <https://doi.org/10.1039/C9NR02192B>.
- (38) De, C. K.; Routh, T.; Roy, D.; Mandal, S.; Mandal, P. K. Highly Photoluminescent InP Based Core Alloy Shell QDs from Air-Stable Precursors: Excitation Wavelength Dependent Photoluminescence Quantum Yield, Photoluminescence Decay Dynamics, and Single Particle Blinking Dynamics. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (1), 964–973. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11327>.
- (39) Legentil, P. Développement de Poudres Hybrides "Hydroxydes Doubles Lamellaires-Luminophores" sans Terres Rares. Intégration Dans Des Revêtements Composites Compatibles Avec Des Sources d'excitation LED, Université Clermont Auvergne, 2020.
- (40) Zaini, M. S.; Ying Chyi Liew, J.; Alang Ahmad, S. A.; Mohmad, A. R.; Kamarudin, M. A. Quantum Confinement Effect and Photoenhancement of Photoluminescence of PbS and PbS/MnS Quantum Dots. *Appl. Sci.* **2020**, *10* (18), 6282. <https://doi.org/10.3390/app10186282>.
- (41) Carrillo-Carrión, C.; Cárdenas, S.; Simonet, B. M.; Valcárcel, M. Quantum Dots Luminescence Enhancement Due to Illumination with UV/Vis Light. *Chem. Commun.* **2009**, No. 35, 5214–5226. <https://doi.org/10.1039/b904381k>.

Conclusion générale

Le travail effectué au cours de cette thèse a été consacré au développement de QDs III-V, plus particulièrement de phosphure d'indium (InP). Le choix de ce matériau a été motivé par le fait que les éléments chimiques entrant dans sa composition présentent une faible toxicité par rapport à celle des QDs à base de cadmium. De plus, les propriétés intrinsèques du phosphure d'indium ($r_B = 9,6$ nm et $E_{\text{gap}}^{\text{bulk}} = 1,35$ eV) permettent d'obtenir des nanocristaux luminescents sur la quasi-totalité du domaine visible. Néanmoins, il a été montré au cours de l'étude bibliographique que la synthèse des QDs InP est, encore aujourd'hui, difficile à contrôler et que les mécanismes de synthèse sont difficiles à appréhender. De plus, la stabilité des QDs à base d'InP vis-à-vis de l'environnement est un problème majeur, qui freine leur utilisation dans des domaines comme l'éclairage ou l'affichage à base de DELs.

Nous nous sommes intéressés dans ce mémoire à plusieurs paramètres de synthèse afin d'aller vers un contrôle plus fin et maîtrisé de la taille ainsi que de la distribution de taille des QDs. L'amélioration de la stabilité des propriétés optiques des QDs sous contraintes photoniques a également été au cœur de ce travail.

Le **chapitre II** de cette thèse a été dédié à l'étude de l'influence de quelques paramètres de synthèse sur la taille des QDs InP synthétisés, parmi lesquels nous pouvons citer : la teneur en zinc, la nature de l'halogénure de zinc et/ou d'indium ou la quantité du précurseur phosphoré $P(\text{DEA})_3$. Cette étude préliminaire a mis en exergue le rôle de la nature des sels métalliques, notamment de zinc, sur la taille des QDs synthétisés. Cependant nous avons aussi mis en évidence que cette modulation de taille était obtenue au détriment de la distribution de taille des QDs.

Dans un second temps, l'influence de la nature de l'aminophosphine a été explorée. L'utilisation d'aminophosphines en tant que précurseur de phosphore a été motivée par le fait que celles-ci sont moins dangereuses à manipuler et moins toxiques que le précurseur couramment employé, la $P(\text{TMS})_3$. Pour mener cette étude, plusieurs aminophosphines simples, de formule générale $P(\text{NR}_2)_3$, ont été synthétisées et leurs aptitudes à former des QDs InP ont été comparées. Il est ressorti de ces expérimentations que les aminophosphines testées présentaient la même réactivité et ne permettaient donc pas de moduler la taille des QDs, dans les conditions de l'étude (180 °C). Par la suite, des aminophosphines cycliques plus « sophistiquées » ont été synthétisées. Leur utilisation pour former des QDs InP a permis de confirmer un mécanisme réactionnel très récemment proposé dans la littérature par McMurtry *et al.*. Ces derniers ont expliqué que la modulation de la taille des QDs InP était inaccessible en travaillant avec une température de synthèse basse (180 °C). Toutefois, il convient de souligner que le contrôle de la taille des QDs grâce à la réactivité des aminophosphines cycliques utilisées peut être obtenu à plus haute température de synthèse (220 °C). Néanmoins, ces conditions ne permettent pas de contrôler à la fois la taille et la distribution de taille des QDs.

Dans la dernière partie de ce chapitre, l'utilisation de diamines inhibitrices de croissance a été proposée. Parmi celles testées, la *N,N'*-diisopropylbenzène-1,2-diamine (DIBA), s'est avérée très intéressante. En effet, en modulant la quantité de DIBA injectée dans le milieu, nous avons pu obtenir

CONCLUSION GÉNÉRALE

des longueurs d'onde d'absorption couvrant tout le domaine du visible. Le mécanisme réactionnel mis en jeu a été étudié au moyen des spectroscopies RMN ^{31}P et UV-Visible, ce qui a permis de montrer que la réaction était contrôlée cinétiquement par la production, en parallèle de celle des QDs, d'une nouvelle espèce phosphorée. Nous avons conclu ce chapitre en déposant une coquille de ZnS à la surface des cœurs InP afin de mettre en évidence leurs propriétés de photoluminescence. Nous pouvons retenir de ce chapitre que **l'utilisation de la diamine (DIBA) est une stratégie nouvelle et prometteuse pour la synthèse de QDs InP, elle permet un contrôle fin de leur taille qui peut être modulée uniquement en variant la quantité de diamine présente dans le milieu.**

Le chapitre suivant (**chapitre III**) reporte l'utilisation des QDs à base d'InP pour des applications optiques dans le domaine de la photocatalyse et de la photoluminescence. Dans une première étude, des QDs InP sans coquille ont été utilisés pour des applications de photocatalyse. La dispersion dans l'eau a été rendue possible en substituant des ligands organiques (OLAm) initialement présents par des ligands inorganiques monoatomiques, S^{2-} , permettant ainsi l'extraction des porteurs de charge et leur utilisation dans des réactions d'oxydoréduction. Des analyses de diffraction des rayons X et de spectroscopie UV-Visible ont montré que la structure cristalline et la taille des QDs étaient maintenues après l'échange de ligands.

Les propriétés photocatalytiques des QDs ont été étudiées pour la photo-dégradation de composés organiques polluants et la photo-production de dihydrogène.

La photo-dégradation d'une molécule de référence (l'imidaclopride) par des QDs InP (notés InP-S) a été le premier aspect étudié. Nous nous sommes intéressés à la dégradation de cette molécule sous deux excitations lumineuses : une source UVA et une source de lumière blanche (tube fluorescents). Sous irradiation UVA, les QDs présentent un potentiel de dégradation similaire à celui de TiO_2 . En revanche, lors d'une irradiation par une source de lumière blanche, les QDs induisent une dégradation de l'IMD plus importante et plus rapide qu'avec TiO_2 .

Dans le cas de la photo-production de dihydrogène, notre travail s'est limité à l'étude des gaz générés lors de l'utilisation de QDs InP-S dispersés dans l'eau. Une production de dihydrogène a été mise en évidence. Les expérimentations sur ce sujet se poursuivent dans le cadre d'une collaboration entre la thématique ML et la thématique GePEB de l'IP.

La seconde partie de ce chapitre a été dédiée à l'utilisation de QDs InP pour des applications dans le domaine de la photoluminescence. Dans un premier temps, il a été nécessaire d'optimiser le dépôt de la coquille de sulfure de zinc (ZnS) à la surface d'InP. Nous nous sommes intéressés dans un second temps à l'ingénierie de la coquille. Une coquille épaisse et homogène étant susceptible d'apporter une protection efficace des cœurs InP, des expérimentations préliminaires consistant en l'utilisation de solution solide de formule générale $\text{ZnS}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ ont été menées. Des essais avec des combinaisons de type ZnS_xSe_y ont montré que la réduction du désaccord de maille mène à une amélioration des propriétés optiques, en termes de largeur d'émission et d'absorption de radiations bleues. Cependant, les

rendements quantiques de photoluminescence restent relativement faibles. Nous pouvons également souligner que l'utilisation d'une coquille de type ZnSe_yTe_z a donné lieu à une émission inattendue dans le proche IR ($\lambda_{\text{em}} = 840 \text{ nm}$), ce volet est à l'heure actuelle toujours en cours d'étude.

Enfin, nous avons démontré l'intérêt de l'utilisation de QDs InP/ZnS en tant que luminophores dans des encres fonctionnelles. Ces travaux nous ont permis de mettre en avant des domaines de valorisation des QDs à base d'InP.

L'amélioration de la stabilité de QDs InP/ZnS, sous contrainte photonique continue, a été étudiée dans le **chapitre IV** de ce mémoire. Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur les compétences de la thématique « Hydroxydes Doubles Lamellaires » (HDL) du laboratoire. En interaction avec cette thématique, nous avons développé une méthode originale, facile à mettre en œuvre et innovante, baptisée méthode SMIS (« Size-Matching Interlayer Space method»). Cette méthode consiste à intercaler des QDs InP/ZnS dans une structure HDL organo-modifiée (α,ω -dicarboxylate à longue chaîne appelé bola) à piliers de composition Zn_2Al . Le bola a permis de moduler l'espace interlamellaire afin de le rendre compatible avec la taille des QDs. L'intercalation des QDs dans l'espace interlamellaire de la matrice HDL a été mise en évidence par diffraction des rayons X, diffusion des rayons X aux bas angles et spectroscopie FT-IR. La méthode SMIS s'est avérée être une approche de choix pour obtenir des matériaux performants et stables pouvant être utilisés dans des dispositifs à base de DELs. Elle constitue également un changement de paradigme par rapport à la nécessité d'exfolier les feuillets et/ou de fonctionnaliser la surface des QDs. Les matériaux hybrides QD-bola-HDL synthétisés présentent des propriétés optiques proches de celles des QDs en suspension dans le chloroforme. Ceci signifie que les QDs sont intercalés de manière isolée et non-agrégée au sein de l'espace interlamellaire de l'HDL. Ces importantes conclusions sont obtenues grâce à différentes techniques de spectroscopies notamment la spectroscopie d'émission et l'enregistrement des déclinés de fluorescence. La pâte QD-bola-HDL présente un rendement quantique externe proche de 16 %, cette valeur est largement supérieure à celle obtenue pour les QDs seuls (c.-à-d. non intercalés dans une matrice HDL).

L'amélioration des propriétés n'est pas le seul avantage apporté par la matrice bola-HDL. En effet, la dispersion du matériau hybride QD-bola-HDL dans une matrice silicone est aisée et conduit à des films offrant une émission de lumière intense et homogène sous excitation DELs bleues, bien meilleure que celles enregistrées pour les films Silicone/QDs ou Silicone/QD-DS/AT/ CO_3 -HDL. Une étude de l'évolution de l'intensité de photoluminescence sous une excitation UV, bleue ou violette a également été réalisée sur les films composites QD-bola-HDL. Au terme de cette étude, le caractère bénéfique, avec à la fois une amélioration des performances optiques et de la stabilité sous contrainte photonique, de l'intercalation des QDs dans la matrice bola-HDL a été clairement démontré. Par ailleurs, l'utilisation d'un film QD-bola-HDL associé à un autre film silicone/YAG: Ce^{3+} a permis d'obtenir une lumière blanche chaude avec un IRC supérieur à 90 (IRC 94 ; TC 3576 K). **Cette étude ouvre donc la**

voie à l'élaboration de luminophores performants pour des applications dans de nombreux domaines de l'optique dont l'éclairage, la visualisation ou encore l'affichage à base de DELs.

Ces travaux offrent de nombreuses perspectives afin notamment de pousser encore plus loin la compréhension de la synthèse des QDs InP et des QDs cœur/coquille InP/ZnS_xSe_yTe_z qui permettront une maîtrise fine et aisée de leur taille, distribution de taille et des performances optiques qui en découlent.

Dans le cadre de la **synthèse des QDs InP**, comme nous l'avons souligné, une compréhension encore plus fondamentale des mécanismes de synthèse est nécessaire afin de pouvoir contrôler finement les propriétés (taille et distribution de tailles) des QDs. Dans ce sens, l'utilisation de la DIBA nécessite d'être poursuivie et approfondie. La majorité des problèmes de stabilité des QDs InP provient du manque de connaissance de leur état de surface, l'étude plus fine de cette dernière ainsi que la recherche de solutions permettant de la contrôler et de la fonctionnaliser sont un challenge à relever.

Les travaux que nous avons menés sur le **dépôt des coquilles** et les **diverses applications** auxquelles ces QDs cœur/coquille peuvent répondre ne sont que des prémices qui appellent d'autres études comme :

- L'utilisation d'autres précurseurs de soufre, sélénium et/ou tellure afin de contrôler finement la formation de coquilles. Une première option serait d'augmenter la réactivité des composés sources de sélénium ou soufre, par exemple en utilisant des phosphines secondaires (p. ex. la diphénylphosphine, DPP) plus réactives, permettant de former les composés DPP-S/Se dont la réactivité est plus élevée que celle de leurs homologues à base de TOP (utilisés jusqu'ici). Ceci devrait permettre d'aboutir à des coquilles plus homogènes en composition.
- D'autres matériaux III-V (p. ex. GaP, AlP) peuvent être envisagés en tant que matériaux « coquille » (coquille offrant un plus faible désaccord de maille avec le cœur, possibilité de former des coquilles de formulation In_{1-x}Ga_xP etc.).

L'**intercalation des QDs à base d'InP dans une matrice HDL** s'avère, comme nous l'avons montré, très intéressante. D'autres matrices permettant l'encapsulation de QDs comme les MOFs, que nous développons au laboratoire, pourraient également apporter des résultats intéressants.

Annexes

Annexes	219
Annexe A. Instrumentation	223
A.1. Rendement quantique de photoluminescence	223
A.2. Spectres d'émission	223
A.3. Spectres d'absorption (UV-Visible)	224
A.4. Déclins de fluorescence	224
A.5. Diffraction des rayons X.....	224
A.6. Diffusion des rayons X aux bas angles (Small Angle X-ray Scattering – SAXS).....	224
A.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)	225
A.8. Microscopie électronique en transmission (MET).....	225
A.9. Microscopie électronique en transmission et à balayage (STEM).....	225
A.10. Microscopie optique	226
A.11. Paramètres photométriques des films composites	226
A.12. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	226
A.13. Vieillissement sous contraintes photoniques	226
A.14. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	227
A.15. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	227
Annexe B. Éléments complémentaires du chapitre I	228
B.1. Équations concernant l'étape de <i>croissance</i>	228
B.2. QDs sans cadmium référencés dans la littérature	229
Annexe C. Nomenclature des ligands	232
Annexe D. Informations complémentaires du chapitre III.....	234
Annexe E. Synthèses des diamines et aminophosphines	237
E.1. Diamines.....	237
E.2. Aminophosphines classiques : P(NR ₂) ₃	240
E.3. Aminophosphines cycliques : (κ ² -EN)-P(NEt ₂)	245
E.4. Spectres RMN des intermédiaires (κ ² -sEN)PCl	251
Annexe F. Calculs relatifs au chapitre II : tailles, concentrations et rendement chimique	252
F.1. Calcul de la taille des QDs (longueur d'arête L)	252
F.2. Calcul du rendement chimique et détermination de Q ₀	252
F.3. Calcul de la concentration des QDs	253
F.4. Discussion des sources d'erreur.....	255
Annexe G. Synthèse et caractérisations de la molécule : (PEG₁₀₀₀-(COOH)₂).....	256
G.1. Protocole de synthèse	256
G.2. Caractérisations	256

Annexe H. Synthèse des matrices espaceur-HDL et préparation de films composites	258
H.1. Synthèse du système bola-HDL.....	258
H.2. Synthèses des matrices DS / CO ₃ / AT-HDL.....	258
H.3. Elaboration des films composites	259
Annexe I. Calculs relatifs au chapitre IV : distances interlamellaires.....	261
Références des annexes	263

Annexe A. Instrumentation

Toutes les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail sont présentées dans cette section.

A.1. Rendement quantique de photoluminescence

Le dispositif utilisé pour la mesure de rendements quantiques de photoluminescence est commercialisé par Hamamatsu sous la référence C9920-02G. Il permet l'enregistrement de différentes propriétés optiques :

- Rendements quantiques interne et externe de photoluminescence.
- Coordonnées trichromatiques.
- Spectre d'émission.
- Spectre d'excitation en rendement quantique de fluorescence.

L'appareil est équipé d'une source d'excitation Xénon (150 W, 250 – 950 nm, avec une résolution de bande spectrale < 5 nm) munie d'un monochromateur, d'une sphère d'intégration recouverte de spectralon (revêtement réfléchissant 99 % de la lumière incidente) et d'un analyseur multicanaux photonique permettant des mesures sur la plage 200 – 950 nm avec une résolution spectrale de 2 nm.

L'erreur relative sur le PLQY est de ± 5 % de la valeur indiquée par le dispositif. (Cependant dans le cas où les valeurs de PLQY sont inférieures à 10 % l'erreur relative est supérieure à 5 %).

- Limitations de la mesure :

Même si dans le cas idéal le PLQY ne dépend pas de la concentration de l'échantillon dans un milieu donné, il peut y avoir des erreurs lorsque la concentration en émetteurs présents en suspension est trop élevée ou trop basse. En effet, à trop basse concentration la mesure se révèle imprécise du fait de la présence de peu de centres émetteurs. De plus, la décoordination des ligands de surface peut aboutir à l'augmentation des défauts de surface, diminuant ainsi la protection des QDs, ce qui se traduit par la diminution du PLQY. A l'inverse, une trop forte concentration en QDs augmentera la probabilité de transfert d'énergie entre les QDs ce qui pourrait causer une diminution du PLQY. A ces effets s'ajoutent les effets de préfiltre (absorption de la lumière incidente avant d'atteindre le centre émetteur) et de filtre interne (absorption de la lumière émise avant de quitter la solution) qui sont partiellement pris en compte par la mesure de PLQY absolu.

A.2. Spectres d'émission

Les spectres d'émission ont également été enregistrés avec un dispositif conçu par Horiba Jobin Yvon. La source d'excitation est une lampe xénon de 100 W équipée d'un monochromateur TRIAX 180 Jobin-Yvon avec de deux réseaux 600 tr.mm^{-1} et 1800 tr.min^{-1} . La fluorescence émise par l'échantillon est focalisée sur un réseau de fibres optiques, relié à un monochromateur TRIAX 550 Jobin-Yvon équipé

de trois réseaux (150 tr.mm^{-1} , 1200 tr. mm^{-1} et 2400 tr.mm^{-1}) et d'une caméra CCD SYMPHONY 1024x256 pixels refroidie par de l'azote liquide.

Un second appareil a été utilisé, il s'agit du modèle Duetta proposé par Horiba. Permettant l'excitation des échantillons sur la gamme 250 – 1000 nm (lampe xénon 75 W). La détection s'effectue grâce à une caméra CCD entre 250 et 1100 nm. Les données sont traitées grâce au logiciel EZSpec (Horiba).

A.3. Spectres d'absorption (UV-Visible)

Deux appareils ont été utilisés afin d'obtenir les spectres UV-Visible. Le premier est le modèle Duetta (Horiba). Le second, proposé par Shimadzu, le UV-2600 permet la détection entre 200 et 1100 nm, l'absorbance est mesurée grâce à un détecteur silicium.

A.4. Déclins de fluorescence

Les déclins de fluorescence ont été enregistrés à l'Institut Pascal (IP – UMR 6602). Une source d'excitation produite par l'association d'un laser de pompage et d'un laser YAG 532 nm (10W) dont l'émission est convertie dans l'infra-rouge par un laser titane:saphir (1 W, fréquence 76 MHz). Un sélecteur de pulsation (PulseSelect A.P.E.) permet d'espacer les pulses du laser (initialement espacés de 13 ns) de façon à pouvoir enregistrer les déclins de fluorescence sur une plage de 200 ns. Un doubleur de fréquence est utilisé pour diviser par deux la longueur d'onde d'excitation qui est finalement de 396 nm. Les déclins sont enregistrés grâce à un spectrophotomètre iHR320 (Horiba Jobin Yvon) associé à une « streak camera » (Hamamatsu). Ces enregistrements ont été réalisés avec l'aide du Dr. François Réveret (IR CNRS à l'IP).

A.5. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des différentes poudres « espaceurs »-HDL, d'hybrides QD-« espaceurs »-HDL ou encore de QDs ont été enregistrés avec l'aide de Rodolphe Thirouard (technicien à l'ICCF) en utilisant un diffractomètre X-Pert Pro (Philips) fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano avec une longueur d'onde correspondant à la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les données ont été collectées de 1 à 70° en 2θ avec un pas de $0,0167^\circ$, dans le cas des matériaux comportant des HDL et de 10 à 90° avec le même pas pour les échantillons de QDs.

A.6. Diffusion des rayons X aux bas angles (Small Angle X-ray Scattering – SAXS)

Les mesures ont été effectuées sur une plateforme polyvalente, l'Empyrean Nano edition, (Malvern Panalytical) utilisant le rayonnement $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) en mode transmission. L'appareil est équipé d'un module ScatterX78 et d'un détecteur GaliPIX^{3D}.

Pour les échantillons liquides : 100 μL d'une suspension colloïdale de QDs (concentration $\approx 1 \text{ mg/mL}$) ont été placés dans un capillaire de quartz d'un diamètre extérieur de 1 mm (0,01 mm d'épaisseur de paroi), préalablement séché au décapeur thermique afin d'éviter la présence d'humidité. Une première analyse avec le solvant seul (toluène) est effectuée dans le même capillaire afin de soustraire le signal correspondant au solvant.

Pour les échantillons solides (poudres ou films silicone) : dans le cas des films silicone, ils sont analysés directement (placés entre 2 lames métalliques afin de leur éviter de bouger lors de l'analyse), un film silicone vierge est utilisé comme blanc. Dans le cas des échantillons pulvérulents (ou pâteux), les échantillons sont placés entre deux feuilles d'un polymère, le mylar (polyéthylène téréphtalate). Les feuilles de mylar sont aussi utilisées comme blanc.

Les analyses sont effectuées sur une plage d'angles allant de 0 à 12 °. Toutes les analyses de données ont été réalisées à l'aide du logiciel EasySAXS (Malvern Panalytical).

A.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été enregistrés au pôle technologique 2MAtech d'Aubière sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP FEG (source à effet de champ type Shottky) à pression variable à 3 et 10 kV et utilisant des détecteurs SE, In lens, VPSE et QBSD. Les films ont été collés à l'aide de scotch carbone et métallisés à l'or.

A.8. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été enregistrés au Centre d'Imagerie Cellulaire Santé (CICS), les images ont été prises en plaçant 10 μL d'une suspension HDL dans le cyclohexane sur une grille en cuivre couverte par un film de carbon-formvar et séchée à température ambiante. Le microscope utilisé est un Hitachi H-7650 80 kV combiné avec une caméra CCD Hamamatsu placée sur le côté de l'appareil.

A.9. Microscopie électronique en transmission et à balayage (STEM)

Les clichés STEM ont été réalisés sur des QDs en suspension dans CHCl_3 en utilisant un microscope FEI Titan Themis fonctionnant à 200kV. Le Dr. Hanako Okuno (CEA Grenoble – réseau METSA) a réalisé la majorité des clichés ; Les QDs ont été déposés sur une membrane Lacey Carbon. Les QDs ont été séchés à température ambiante sous vide avant de les introduire dans le microscope.

Les analyses EDX ont été réalisées grâce au même appareillage.

A.10. Microscopie optique

La microscopie optique a été réalisée à l'aide d'un microscope de la série Huvitz HRM-300 équipé d'une caméra Jenoptik Progress SUBRA, et les images ont été enregistrées à l'aide du logiciel Panasis.

A.11. Paramètres photométriques des films composites

Les paramètres photométriques ont été enregistrés à l'aide d'une sphère d'intégration avec un système d'analyse rapide (sphère d'intégration optique GL OPTI SPHERE 500 (**Figure 159**)) l'excitation des films composites est effectuée au moyen de diodes électroluminescentes (DELs) monochromatiques émettant à diverses longueurs d'onde sous un courant direct de 890 mA (correspondant à une tension appliquée de 3,5 V).



Figure 159 : Sphère d'intégration utilisée pour l'obtention des paramètres photométriques des films composites.

A.12. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Un spectromètre Thermo-Nicolet 5700 équipé d'un accessoire Smart Orbit Diamond ATR (Attenuated Total Reflection) a permis l'enregistrement des spectres IR. Pour chaque mesure, trente-deux scans ont été collectés avec une résolution de 4 cm^{-1} .

A.13. Vieillissement sous contraintes photoniques

Une enceinte de vieillissement élaborée au laboratoire, lors de la thèse d'Anthony Barros ¹ permet de mesurer l'évolution de l'émission de fluorescence d'un luminophore soumis à une contrainte photonique et/ou thermique. Le dispositif est une boîte cubique (50x50 cm) avec couvercle, la boîte parfaitement étanche (**Figure 160a**) ne laisse pas entrer de lumière parasite. Une DEL de marque Enfis (de longueur d'onde d'émission 375, 405 ou 465 nm) permet d'irradier l'échantillon en suivant le chemin optique décrit sur la **figure 160b**. Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon. La détection du signal de fluorescence est assurée par un spectrophotomètre Ocean Optics HD4000 à fibre optique. Le porte échantillon est constitué d'un support en laiton.

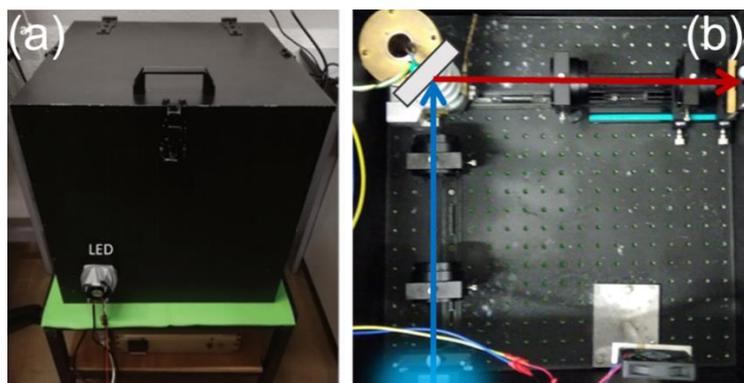


Figure 160 : Photographies de a) l'enceinte de vieillissement fermée et b) du chemin optique permettant l'analyse des échantillons.

A.14. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Bruker Avance III 400 (^1H : 400 MHz ; ^{13}C : 100,58 MHz ; ^{31}P = 161,92 MHz). Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en parties par millions (ppm) en se servant du signal résiduel du solvant comme référence en RMN ^1H et ^{13}C . Pour les acquisitions en RMN ^{31}P , la calibration a été réalisée grâce au signal de l'acide phosphorique à 85 % (0 ppm), placée dans un tube coaxial. Les valeurs de constantes de couplage (J) ont été données en Hz. Les multiplicités ont été notées : s (singulet), se (singulet élargi), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sx (sextuplet), m (multiplet), dd (doublet dédoublé). Des analyses 2D de type ^1H - ^{13}C HSQC (heteronuclear single quantum coherence) ont également été réalisées.

A.15. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'évolution de la masse de l'échantillon au cours de la montée en température linéaire a été enregistrée avec l'appareil SETARAM TGA 92 sous air avec une vitesse de chauffe de 5 °/min.

Annexe B. Éléments complémentaires du chapitre I

B.1. Équations concernant l'étape de *croissance*

Dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion, la vitesse de croissance dépend uniquement du flux, J_c ($J_c = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{dr}{dt}$), de monomère alimentant la surface. ²

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m}{r} (C_{bulk} - s) \quad (\text{Équation 21})$$

Où D est le coefficient de diffusion, V_m le volume molaire, C_{bulk} la concentration en monomère dans la solution et s la solubilité (dépendante de la taille – $s = s_\infty e^{2\sigma V_m / rRT}$). Si la différence ($C_{bulk} - s$) est constante, la vitesse de croissance est inversement proportionnelle au rayon des nanoparticules. Les petites particules croissent donc plus vite que les grosses et la distribution de taille diminue avec la durée de croissance.

Dans le cas d'une croissance limitée par la réaction de surface, la vitesse de croissance s'écrit

$$\frac{dr}{dt} = kV_m (C_{bulk} - s) \quad (\text{Équation 22})$$

Une croissance limitée par la réaction de surface conduit à une distribution de taille plus large que lorsque la croissance est limitée par la diffusion. ³

Pour permettre de savoir dans quel régime nous nous trouvons, il faut utiliser le paramètre sans dimension K ($K \ll 1 \rightarrow$ contrôle par la diffusion et $K \gg 1 \rightarrow$ contrôle par la réaction). ⁴

$$K = \frac{RTD}{2\gamma V_m k^o_p} \quad (\text{Équation 23})$$

Le groupe de Talapin propose une expression (**Équation 24**) permettant :

- i. De rendre compte de l'évolution d'une nanoparticule dans une suspension colloïdale.
- ii. De comprendre l'influence de certains paramètres sur la croissance de QDs. ³

$$\frac{dr}{dt} = V_m D C_{flat}^0 \left\{ \frac{S - \exp\left[\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right]}{r + \frac{D}{k_g} \exp\left[\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right]} \right\} \quad (\text{Équation 24})$$

Avec R la constante des gaz parfait, T la température absolue, C_{flat}^0 la solubilité des monomères et S la sursaturation. Lorsque l'on se place dans un régime contrôlé par la diffusion ($D \ll k_g$) on obtient l'équation déterminée par T. Sugimoto en 1987. ⁵

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma DV_m^2 C_\infty^0}{rRT} \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (\text{Équation 25})$$

B.2. QDs sans cadmium référencés dans la littérature

Des matériaux complémentaires présentant des propriétés optiques permettant de remplacer les QDs à base de cadmium et de plomb sont présentés dans le **tableau 22**.

ANNEXES

Tableau 22 : Résumé de quelques QDs sans cadmium, de leur méthode de synthèse et de leurs propriétés optiques.

Composés	Types de semi-conducteurs	Rayon de Bohr (nm)	Bande interdite (eV)	Méthodes de synthèse	Taille QDs (nm)	Pic excitonique (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	PLQY (%)
Ag ₂ S	I ₂ -VI	2,2	0,85	Aqueuse (BT)	2,24 – 2,70	677 – 833	730 – 929	-
				HI	1,5 – 6,3	-	510 – 1221	> 2,1
				HI	1,5 – 4,6	-	690 – 1227	env. 0,18
Ag ₂ S/ZnS		-	0,85 / 3,66	Heat up	2,1 – 2,4	800	830	-
				Heat up	env. 5,5	-	450 et 1150 ^a	1,3 (1150 nm)
Ag ₂ Se	I ₂ -VI	2,9	0,15	BT	1,6 – 2,4	550 – 750	700 – 820	-
				Heat up	3,2 – 4,2	770 – 1180	1080 – 1450	-
				Aqueuse (TA)	3,4 – 5,9		966 – 1228	11,1 – 12,2
Ag ₂ Se/ZnS		-	0,15 / 3,66	Aqueuse (BT)	2 – 3,1	425 – 550	935 – 940	42
CuInS ₂	I-III-VI ₂	4,1	1,53	Solvothermale	2,1 – 7,1	550 – 750	625 – 825	-
				-	4,5 – 8,1	700 – 750	820 – 1050	75 – 25
CuInS ₂ /ZnS		-	1,53 / 3,66	Aqueuse (BT)	> 2,1	-	543 – 625	20 – 38
				Heat up	2,5 – 4 (cœur)	-	550 – 820	20 – 80
				micro-onde	3,3	380 – 480	540 – 680 ^b	-
				HI	7	490 – 620	550 – 815	2 – 60

Composés	Types de semi-conducteurs	Rayon de Bohr (nm)	Bande interdite (eV)	Méthodes de synthèse	Taille QDs (nm)	Pic excitonique (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	PLQY (%)
ZnO	II-VI	2,3	3,3	SG	2,2 – 7,8	313 – 378	460 – 540	-
				SG	2,85 – 12,2	275 – 350	450 – 550	23 – 61
				SG	3 – 4	340 – 352	520 – 550	20 – 50
ZnSe	II-VI	3,6	2,68	HI	2,9 – 5,8	375 – 425	400 – 450	6 – 10
				HI	4,5	405	425	-
				HI	2 – 3	325 – 350	-	-
ZnSe/ZnS		-	2,68 / 3,66	HI	2,9 – 5,8	375 – 425	400 – 450	32
				HI	7,6 – 10	405	425	63 – 83
ZnTe	II-VI		2,26	-	-	-	-	-
ZnTe/ZnSe			2,26 / 2,68	Heat up	2,2 (cœur)	475 – 550	500 – 575	env. 6
ZnSe/InP/ZnS			2,26 / 1,35 / 3,66	Heat up	4,1 – 5,4	380 – 550	430 – 610	60
InP/ZnS		-	1,35 / 3,66	HI	4,5	-	480 – 735	> 60
				Solvothermale	4,6 – 5,4	-	506 – 627	24 – 40
					-	-	516 – 609 ^c	50 – 63
InP/ZnSe/ZnS		-	1,35 / 2,68 / 3,66	Heat up	2,5	430	480	55
				HI	2 – 7	-	507 – 618	42 – 55

^a : pour $\lambda_{exc} = 300$ nm et $\lambda_{exc} = 658$ nm, ^b : variations du ratio Cu:In, ^c : variations du ratio In:P.

HI : hot injection, SG : Sol-Gel, Aqueuse (TA)/(BT) : synthèse en milieux aqueux à température ambiante / Basse température, BT : Basse température

Annexe C. Nomenclature des ligands

Comme décrit dans les **chapitres I et III**, afin de rendre les QDs compatibles avec différents milieux de dispersion et de permettre d'utiliser ces derniers dans différentes applications, il est parfois nécessaire d'avoir recours à un échange de ligand.

Dans un solvant organique, la surface des QDs est neutre. Elle représente à elle seule tout un aspect de la chimie des nanocristaux, qui ne sera pas détaillé dans cette annexe.

Dans cette partie, seule une description de la nomenclature de base est présentée.

Il existe 3 principaux types de ligands, les ligands X, L et Z (nomenclature de Greene couramment utilisée en chimie de coordination). Les **ligands X**, formellement radicalaires forment une liaison utilisant un électron de la surface (bien qu'en pratique ils soient fréquemment introduits sous la forme anionique X^-). Les **ligands L** sont donneurs de doublets (base de Lewis), ils vont former une liaison covalente de coordination avec la surface. Les **ligands Z**, quant à eux présentent un déficit d'électrons (acides de Lewis) et vont accepter un doublet d'électrons de la surface. Ces trois types de ligands sont décrits sur la **figure 161**.⁶

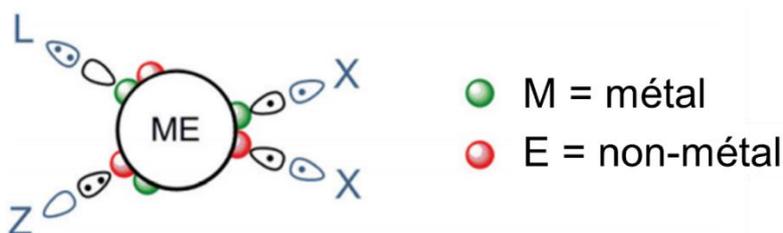


Figure 161 : Résumé des différents types de ligands et de leur mode de liaison à la surface des QDs.

Comme illustré sur cette figure, les ligands Z (acides de Lewis) se lient sur les atomes non-métalliques (S, Se, P etc.) de la surface des QDs et à l'inverse, les ligands L se lient sur les atomes métalliques (Cd, Pd, In etc.). Les ligands X se lient en fonction de leur affinité sur les deux types d'atomes de la surface des QDs. Typiquement, les ligands Z sont des fragments MX_n .

De nombreuses combinaisons sont répertoriées dans la littérature, en prenant pour référence la notation suivante : NCM-(X(ou L)) ou NCM est le cœur du nanocristal et X, L les ligands liés à la surface des nanocristaux.

On retrouve souvent les échanges de ligands suivant :

- Échange de ligands L : $NCM-L + L' \rightleftharpoons NCM-L' + L$
- Échange de ligands X : $NCM-X_2 + 2X' \rightleftharpoons NCM-X_2' + 2X$
- Échange de ligands $2X \rightarrow L$: $NCM-X_2 + L \rightleftharpoons NCM-L + 2X$
- Perte de ligand Z : $NCM-X_2 + 3L \rightleftharpoons NC-L + L_2MX_2$ (ou L_2Z)

Il est possible de quantifier les divers échanges de ligands par une technique largement répandue, la RMN ^1H (et ^{31}P le cas échéant). Quelques ligands sont listés dans le **tableau 23**.

Tableau 23 : Exemples de ligands de différents types.

Ligands X	Ligands L	Ligands Z (MX_n)
RCOO^- , RS^- , Cl^- , HO^- , $\text{R}_4\text{N}^+\text{I}$	RNH_2 , R_3P , R_3PO	$\text{In}(\text{RCOO})_3$, CdCl_2 , $\text{Pb}(\text{RCOO})_2$

Pour ce qui est de l'affinité des ligands pour la surface des QDs, considérons deux effets :

- **L'effet électronique**
- **L'effet stérique.**

Concernant les **effets électroniques**, la dureté et la mollesse des différents atomes engagés dans les différents types de liaison elles sont traitées en suivant le principe HSAB de Pearson.

Cependant dans certains cas, comme InAs, le cation In^{3+} de la surface se comporte comme un site mou alors qu'isolé il serait considéré comme dur. Des combinaisons fortes sont par exemple : Cd-OOCR ou Au-SR. Inversement, par exemple Au-OOCR est une combinaison faible.

Pour ce qui est des **effets stériques**, un ligand linéaire se liera préférentiellement à la surface des QDs contrairement à un ligand ramifié. Ceci s'explique par l'encombrement généré par un tel ligand sur son environnement proche. Par ailleurs, les ligands chélatants présentent des affinités supérieures à celles des ligands monodentés.

La présence d'un ligand en excès dans le milieu favorise l'échange de ligands en faveur de celui-ci.

Annexe D. Informations complémentaires du chapitre III

D.1. Préparation des solutions de TOP-E (E = S, Se ou Te)

Comme décrits dans le **chapitre III**, les composés TOP-E (E = S, Se ou Te) présentés sur la **figure 162**, sont synthétisés selon deux protocoles qui dépendent de la nature du chalcogénures utilisé.

- Pour la synthèse de **TOP-S**. 0,7182 g de soufre (22,4 mmol) sont mélangés à 10 ml de TOP (22,4 mmol). L'ensemble est chauffé à 95 °C, sous argon, pendant environ une heure (jusqu'à consommation complète du soufre). Une solution limpide jaunâtre est alors obtenue. La réaction est quantitative et le composé est utilisé sans autres purifications.
- Pour la synthèse de **TOP-Se**. 1,7687 g de sélénium (22,4 mmol) sont mélangés à 10 ml de TOP (22,4 mmol). Le mélange est chauffé à 95 °C, sous argon, pendant environ une demie heure (jusqu'à consommation complète du sélénium). Une solution limpide verdâtre est alors obtenue. La réaction est quantitative et le composé est utilisé sans autres purifications.
- Pour la synthèse de **TOP-Te**. 1,2760 g de tellure (10 mmol) sont mélangés à 10 ml de TOP (22,4 mmol). Le mélange est chauffé à 275 °C jusqu'à consommation complète du tellure (environ 20 minutes à 275 °C). Après retour à température ambiante (20 °C) une solution limpide jaune vif est obtenue. La concentration en TOP-Te dans la TOP est alors de 1 mol.L⁻¹, cette solution est utilisée sans autres purifications.

Les composés TOP-Se et TOP-Te sont stockés en boîte à gants dès la fin de leur synthèse. Le TOP-S, plus stable, est stocké sous argon hors de la boîte à gants.

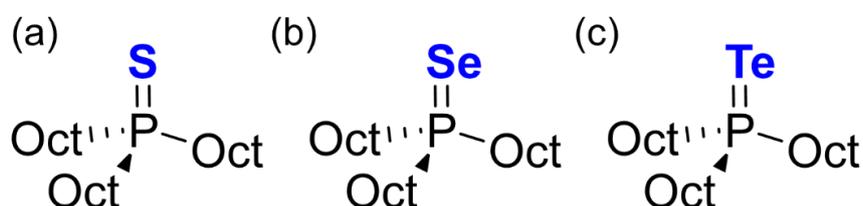


Figure 162 : Structures des composés a) TOP-S, b) TOP-Se et c) TOP-Te (Oct = octyle).

La synthèse des composés mentionnés ci-dessus a été vérifiée par RMN ³¹P en solution (**Figure 163**). Les valeurs obtenues sont en accord avec les données de la littérature. ⁷

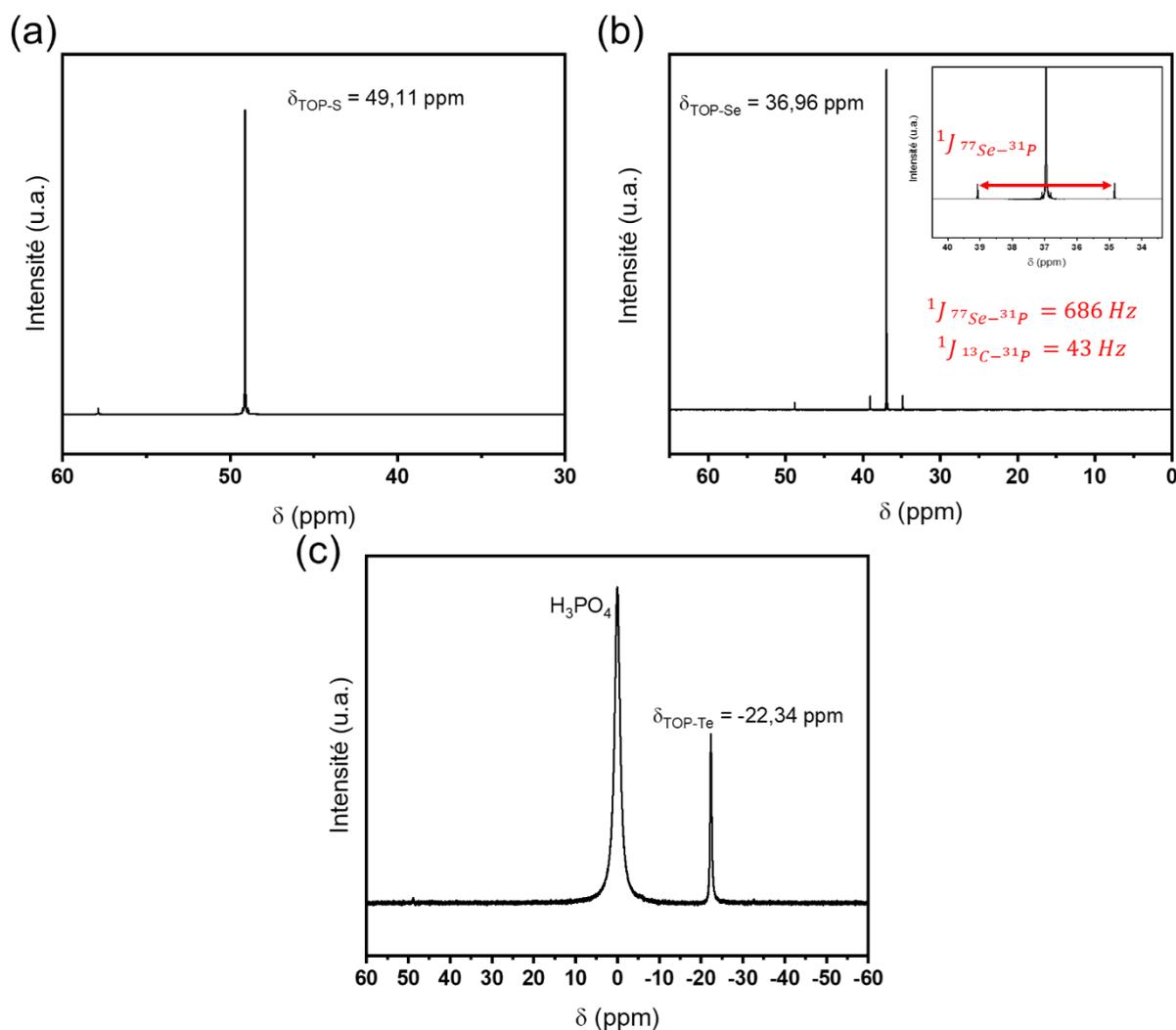
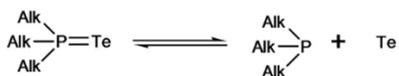


Figure 163 : Spectres RMN ^{31}P en solution des composés a) TOP-S et b) TOP-Se. c) Spectre RMN ^{31}P de la solution de TOP-Te (1 mol.L $^{-1}$ dans la TOP).

Dans le cas de la solution de TOP-Te dans la TOP (**Figure 163c**), le pic correspondant à la TOP libre, normalement situé à -32 ppm, n'apparaît pas. Ceci est expliqué par le fait que le tellure est faiblement lié au phosphore et migre rapidement entre deux molécules de TOP. Cette migration peut avoir lieu de manière dissociative (**Figure 164a**) ou associative (**Figure 164b**).⁸

(a) Dissociatif



(b) Associatif

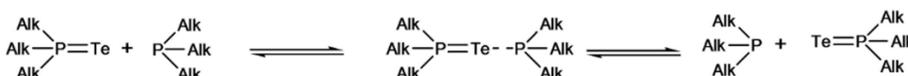


Figure 164 : Schéma explicitant le fait que le tellure n'est lié que faiblement à la TOP et peut par conséquent migrer de manière a) dissociative ou b) associative.

De plus, Shuklov *et al.* ont montré que lorsque le composé TOP-Te est analysé pur (seul dans un solvant deutéré), il présente un déplacement chimique de $\delta = -12,7$ ppm.⁸ La TOP quant à elle

présente un déplacement chimique ^{31}P de -32 ppm, ⁷ par conséquent, afin de déterminer la concentration en TOP-Te de notre solution, il suffit de tracer l'évolution du déplacement chimique ^{31}P (δ (ppm)) en fonction de $\%_{\text{Te}}$, la proportion de tellure dans le milieu. Pour cela, deux valeurs extrêmes sont à notre disposition : 0 % qui correspond au déplacement chimique de la TOP seule ($\delta_{\text{TOP seule}} = -32$ ppm) et 100 % qui correspond au déplacement chimique de TOP-Te seul ($\delta_{\text{TOP-Te seul}} = -12,7$ ppm). On obtient alors l'équation : $-\delta = 32 - 0,193(\%_{\text{Te}})$.

En utilisant l'équation déterminée précédemment, on trouve qu'un déplacement chimique ^{31}P $\delta = -22,34$ ppm correspond à $\%_{\text{Te}} = 51$ %. Ce résultat est en accord avec les quantités utilisées lors de la synthèse du composé TOP-Te.

D.2. Utilisation des QDs-MHOH dans des encres fonctionnelles

- Structure du triton X-100 (Figure 165)

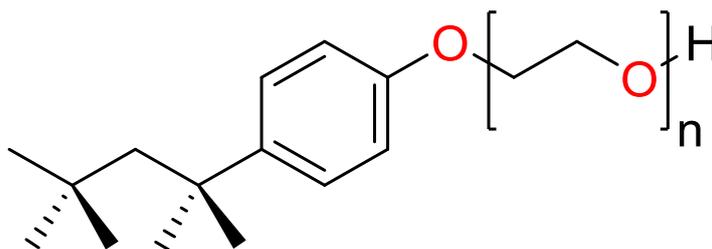


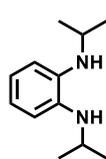
Figure 165 : Structure chimique du TRITON X-100.

Annexe E. Synthèses des diamines et aminophosphines

E.1. Diamines

- Synthèse de la *N,N'*-diisopropyl-1,2-diaminobenzène (DIBA) :

Cette diamine été synthétisée en modifiant un protocole existant. Dans un ballon à fond rond muni d'une olive aimantée on place l'*o*-phénylènediamine (3,24 g, 30 mmol, 1 éq.), le carbonate de potassium (8,3 g, 60 mmol, 2 éq.) et le 2-iodopropane (22,9 g, 135 mmol, 4,5 éq.). La solution est chauffée à reflux pendant 2 h, puis refroidie à température ambiante. De l'eau (70 mL) et du *n*-pentane (50 mL) sont ajoutés et les phases aqueuses et organiques sont séparées. De plus, la phase aqueuse est extraite deux fois de plus en utilisant du pentane (20 mL). Une fois les phases organiques regroupées, elles sont séchées à l'aide de sulfate de sodium anhydre, et le solvant est évaporé sous pression réduite pour produire une huile rouge foncé visqueuse. Cette huile est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant = toluène : acétone 95 : 5), ce qui conduit à des fractions pures. Le composé est entreposé dans un congélateur (-30 °C) avant d'être utilisé.



DIBA : $\eta = 30\%$ (1,73 g), RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 6,76 (2H, m, Ph), 6,69 (2H, m, Ph), 3,56 (2H, hept, $\text{CH}_{\text{isopro}}$, $^3J = 6$ Hz), 3,12 (2H, s, NH), 1,23 (12H, d, CH_3 , $^3J = 6$ Hz). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 119,01, 113,3, 44,54, 23,35. HR-MS m/z , calculé pour $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2 + \text{H}^+]$: 193,1699 ; obtenu 193,1700. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C de la DIBA sont présentés à la **figure 166**.

- Synthèse de la *N,N'*-dimesityléthylènediamine :

Cette diamine été synthétisée en utilisant des protocoles existant. ^{9,10}

Bis-imine : une solution de glyoxal (20,6 mL, 30 % dans l'eau, 135 mmol) dans le MeOH (60 mL) est ajoutée, sous agitation vigoureuse, à une solution de 2,4,6-triméthylaniline (37,9 mL, pureté 98 %, 270 mmol) et d'acide acétique (0,5 mL) dans MeOH (60 mL). La réaction est légèrement exothermique, après 15 min le produit commence à cristalliser. Le mélange est agité pendant 10 h à température ambiante (20 °C), après quoi la suspension est filtrée et le produit solide lavé avec du MeOH, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient transparentes. Le produit est placé dans un dessiccateur sous vide afin de retirer toutes traces de solvant. Des cristaux jaune brillant sont ainsi obtenus.

***N,N'*-dimesityléthylènediamine** : la réduction de la bis-imine synthétisée est faite en utilisant une solution de bis-imine (53,1 g, 141 mmol) dans 650 mL d'un mélange THF / MeOH (80 / 20 : v / v). Du borohydrure de sodium (NaBH_4 – 4,4 éq. – 23,5 g) est ensuite ajouté petit à petit dans le mélange. La réaction est exothermique, un bain d'eau a été placé sous l'erlenmeyer contenant la réaction. La solution commence à se décolorer, le mélange est laissé à réagir pendant une nuit. Ensuite, le reste de NaBH_4 est neutralisé par une solution aqueuse saturée de NH_4Cl (200 mL). La diamine est ensuite extraite avec

CH_2Cl_2 et la phase aqueuse est extraite 2 fois de plus (3 x 100 mL), les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 et CH_2Cl_2 est évaporé. La diamine désirée est obtenue sous la forme d'une huile marron qui cristallise avec le temps.

N,N'-dimesityléthylènediamine : $\eta = 87\%$ (36,4 g), RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 6,83 (2H, s, Ph), 3,28 (2H, se, NH), 3,15 (4H, s, CH_2), 2,28 (12H, s, CH_3), 2,23 (6H, s, CH_3). Le spectre RMN ^1H de la *N,N'*-dimesityléthylènediamine sont présentés à la **figure 168**.

- Synthèse de la *N,N'*-diméthyl-1,2-diaminobenzène :

Cette diamine été synthétisée en modifiant un protocole existant.¹¹ La synthèse en trois étapes est résumé sur le **schéma 1**.

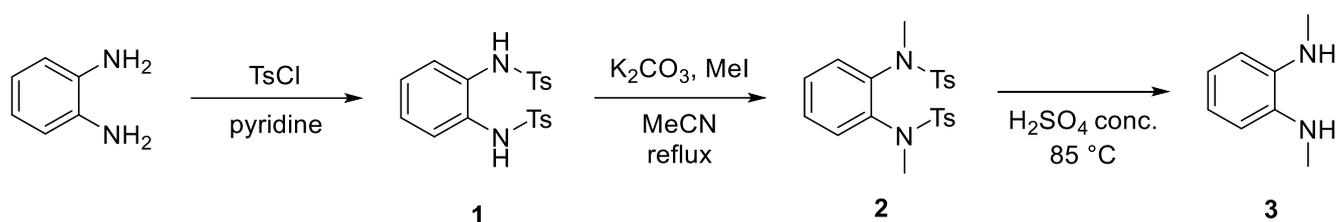


Schéma 1.

Intermédiaire 1 : Du chlorure de *p*-toluènesulfonyl (4,0 g, 21 mmol, 2,1 éq.) est ajouté par portions à une solution d'*o*-phénylènediamine (1,08 g, 10 mmol, 1 éq.) dans de la pyridine (30 mL). Le mélange obtenu est agité à température ambiante pendant 2 h. La fin de la réaction est déterminée par chromatographie sur couche mince (CCM – éluant : acétone) en observant la disparition du substrat à bas rapport frontale (R_f) et l'apparition du produit à haut R_f . 100 mL de dichlorométhane et à 100 mL de HCl aqueux de concentration 4 mol.L⁻¹ sont ajoutés au mélange réactionnel. Les phases organique et aqueuse sont séparées et la phase aqueuse est extraite deux fois avec 50 ml de CH_2Cl_2 . Ensuite, les phases organiques sont regroupées, lavées deux fois avec 50 ml de solution aqueuse HCl 4 mol.L⁻¹ et une fois avec 100 ml d'eau et séchées sur du sulfate de sodium anhydre. Après évaporation, un solide blanc est obtenu (8,1 mmol, $\eta = 81\%$).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 7,57 (4H, d, Ph_{Ts}), 7,22 (4H, d, Ph_{Ts}), 7,04 (2H, m, Ph), 6,97 (2H, m, Ph), 6,86 (2H, s, NH), 2,40 (6H, s, CH_3). Le spectre RMN ^1H de l'**intermédiaire 1** est présentés à la **figure 167a**.

Intermédiaire 2 : 4,4 g de K_2CO_3 (4 éq., 32 mmol) sont ajoutés à une solution contenant l'intermédiaire 1 (3,33 g, 8 mmol) dans du MeCN (20 mL), et la solution est agitée à la température ambiante pendant 1 h. Le mélange est ensuite refroidi à 0 °C, puis de l'iodométhane (1,5 mL, 24 mmol, 3,41 g) est lentement ajouté au mélange. Ce dernier est ensuite porté au reflux pendant 2 h. La solution est filtrée à travers un tampon de célite. Le filtrat est évaporé et dissous dans le dichlorométhane (50 mL), le mélange est lavé deux fois avec de l'eau (50 mL) et la phase aqueuse est extraite avec du CH_2Cl_2 . La phase

organique a été séchée sur du sulfate de sodium et évaporée, donnant de la *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-di(*p*-toluenesulfonyl)-*o*-phénylènediamine (7,3 mmol, $\eta = 91\%$).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 7,56 (4H, d, Ph_{Ts}), 7,26 (4H, d, Ph_{Ts}), 7,2 (2H, m, Ph), 6,7 (2H, m, Ph), 3,09 (6H, s, CH_3), 2,37 (6H, s, CH_3_{Ts}). Le spectre RMN ^1H de l'**intermédiaire 2** est présentés à la **figure 167b**.

Produit final 3 : Un mélange composé de l'**intermédiaire 2** (2,92 g, 7 mmol) et d'acide sulfurique concentré (4 mL) est chauffé à 85 °C pendant 4 h, puis versé sur de la glace (50 mL). De l'hydroxyde de sodium aqueux (45 mL) à 4 mol.L $^{-1}$ est lentement ajouté à cette suspension. Le mélange est extrait avec du CH_2Cl_2 (100 mL), et la phase organique est lavée deux fois avec NaOH_{aq} 4 mol.L $^{-1}$ avant d'être séchée avec du sulfate de sodium. L'évaporation du solvant a permis d'obtenir la *N,N'*-diméthyl-*o*-phénylènediamine (**3**) sous forme d'huile brune. Ce produit brut est utilisé sans autre purification, néanmoins il convient de rappeler que ce produit est instable à la fois lorsqu'il est en contact avec l'air et la lumière.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 6,84 (2H, dd, Ph), 6,69 (2H, dd, Ph), 3,28 (2H, s, NH), 2,86 (6H, s, CH_3). Le spectre RMN ^1H du **produit final 3** est présentés à la **figure 167c**.

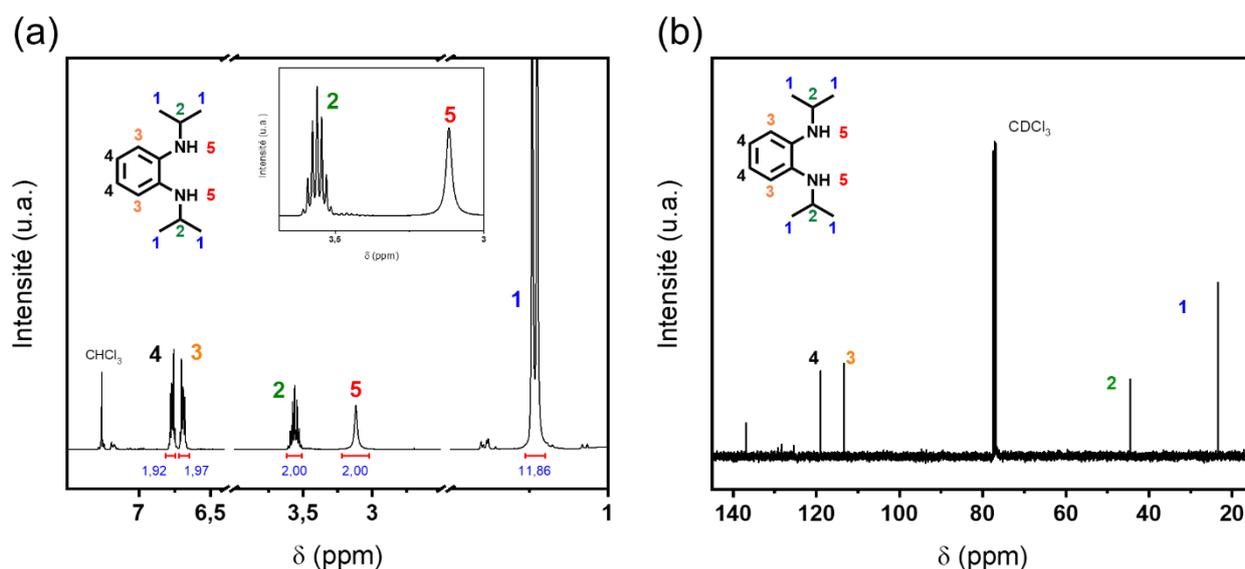


Figure 166 : Spectres RMN a) ^1H et b) ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de la *N,N'*-diisopropylbenzène-1,2-diamine (DIBA).

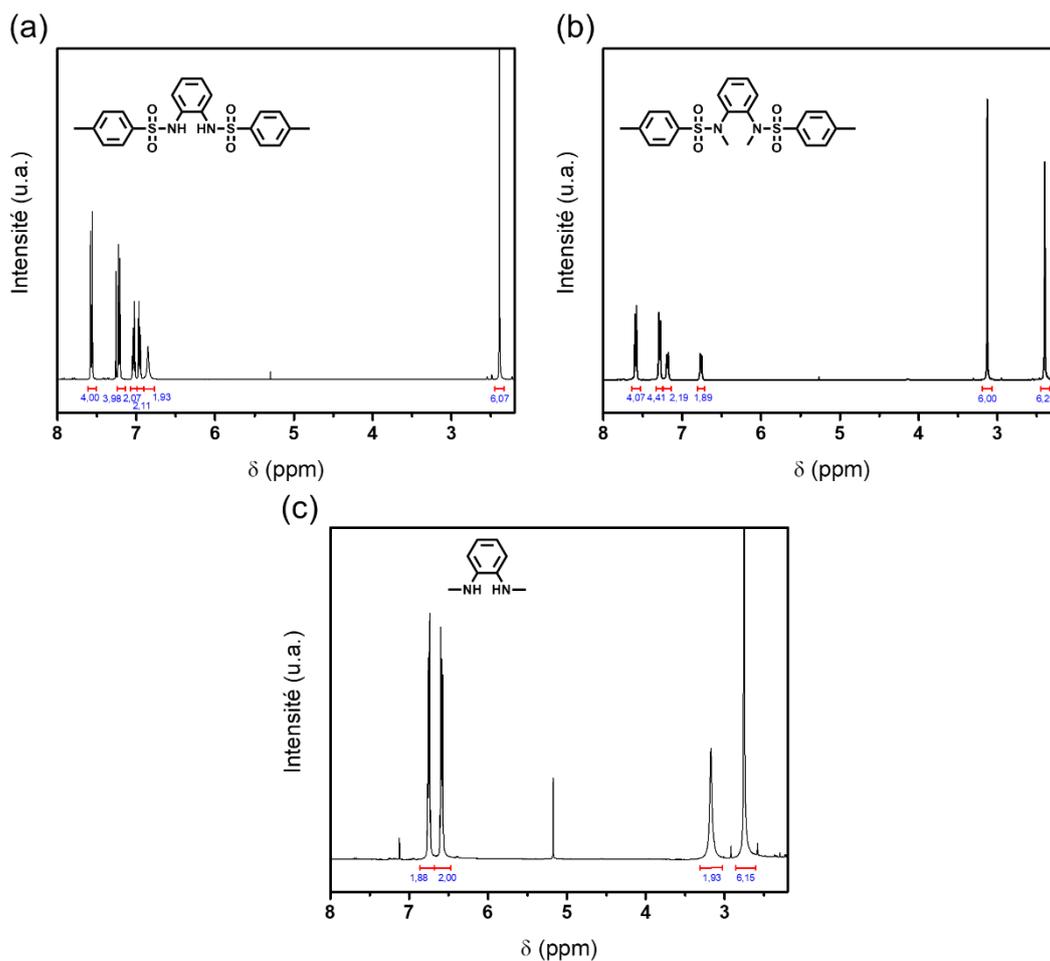


Figure 167 : Spectres RMN ^1H a) de l'intermédiaire 1, b) 2 et c) de l'amine finale *N,N'*-diméthylbenzène-1,2-diamine.

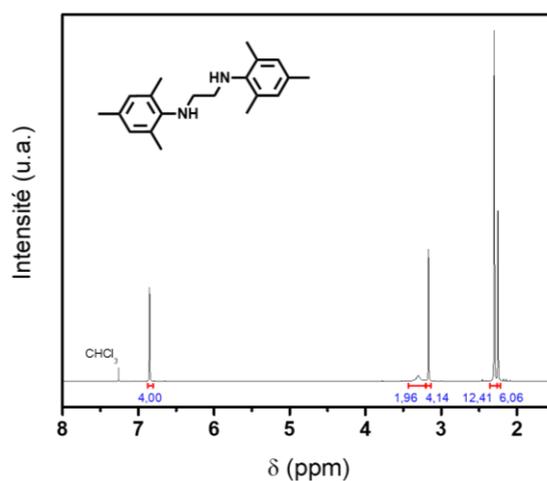
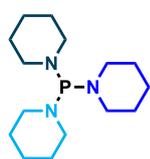


Figure 168 : Spectre RMN ^1H de la *N,N'*-dimesityléthylènediamine.

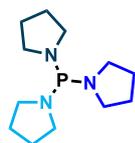
E.2. Aminophosphines classiques : $\text{P}(\text{NR}_2)_3$

Les aminophosphines utilisées dans ce travail ont toutes été synthétisées à partir du même protocole expérimental (excepté les tris-(diéthyl(et méthyl)amino)phosphine qui sont commerciales).

Dans un ballon de 100 mL, 61 mmol (6,1 éq.) d'amine secondaire et 20 mL d'éther diéthylique sont mélangés. Le ballon est ensuite placé, toujours sous agitation, dans un bain de glace. Une fois à 0 °C, une solution composée de 10 mmol (1 éq., 0,87 mL) de trichlorure de phosphore (PCl₃) et de 40 mL d'éther diéthylique est ajoutée goutte-à-goutte dans la première solution au moyen d'une ampoule de coulée. Lorsque les premières gouttes de PCl₃ touchent le liquide, un précipité blanc, le chlorure d'ammonium correspondant à l'amine utilisée, se forme. Le mélange réactionnel est ensuite filtré et le filtrat est évaporé. Les composés désirés se présentent sous la forme d'huiles blanchâtres, sont caractérisées par RMN ¹H et ³¹P. Dans les cas de l'utilisation du carbazole et de la morpholine, le produit final se présente sous la forme d'une poudre blanche. Pour comparaison, les spectres RMN ³¹P et ¹H des aminophosphines commerciales utilisées sont également rapportés ici.



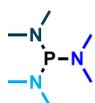
Tris-(piperidyl)phosphine : $\eta = 80 \%$ (2,27 g). RMN ³¹P (162 MHz, toluène-d₈), δ (ppm) : 116,9. RMN ¹H (400 MHz, toluène-d₈), δ (ppm) : 1,45 (t, 6H), 1,50 (t, 3H), 2,91 (t, 6H). Les spectres RMN ¹H et ³¹P de la **tris-(piperidyl)phosphine** sont présentés à la **figures 169a et b**.



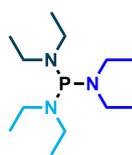
Tris-(pyrrolidyl)phosphine : $\eta = 76 \%$ (1,83 g). RMN ³¹P (162 MHz, toluène-d₈), δ (ppm) : 104,0. RMN ¹H (400 MHz, toluène-d₈), δ (ppm) : 1,72 (m, 6H), 3,15 (m, 6H). Les spectres RMN ¹H et ³¹P de la **tris-(pyrrolidyl)phosphine** sont présentés à la **figures 169c et d**.



Tris-(dipropylamino)phosphine : $\eta = 94 \%$ (3,12 g). RMN ³¹P (162 MHz, toluène-d₈), δ (ppm) : 120,8. RMN ¹H (400 MHz, toluène-d₈), δ (ppm) : 0,88 (t, 18H), 1,55 (hx, 12H), 2,89 (m, 12H). Les spectres RMN ¹H et ³¹P de la **tris-(dipropylamino)phosphine** sont présentés à la **figures 169e et f**.



Tris-(diméthylamino)phosphine : commerciale **97 %**. RMN ³¹P (162 MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 121,9. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 2,37 (d, 12H). Les spectres RMN ¹H et ³¹P de la **tris-(diméthylamino)phosphine** sont présentés à la **figures 171a et b**.



Tris-(diéthylamino)phosphine : commerciale **97 %**. RMN ^{31}P (162 MHz, toluène- d_8), δ (ppm) : 118,1. RMN ^1H (400 MHz, toluène- d_8), δ (ppm) : 1,04 (t, 18H), 2,95 (q, 12H).

Les spectres RMN ^1H et ^{31}P de la **tris-(diéthylamino)phosphine** sont présentés à la **figures 171c** et **d**.

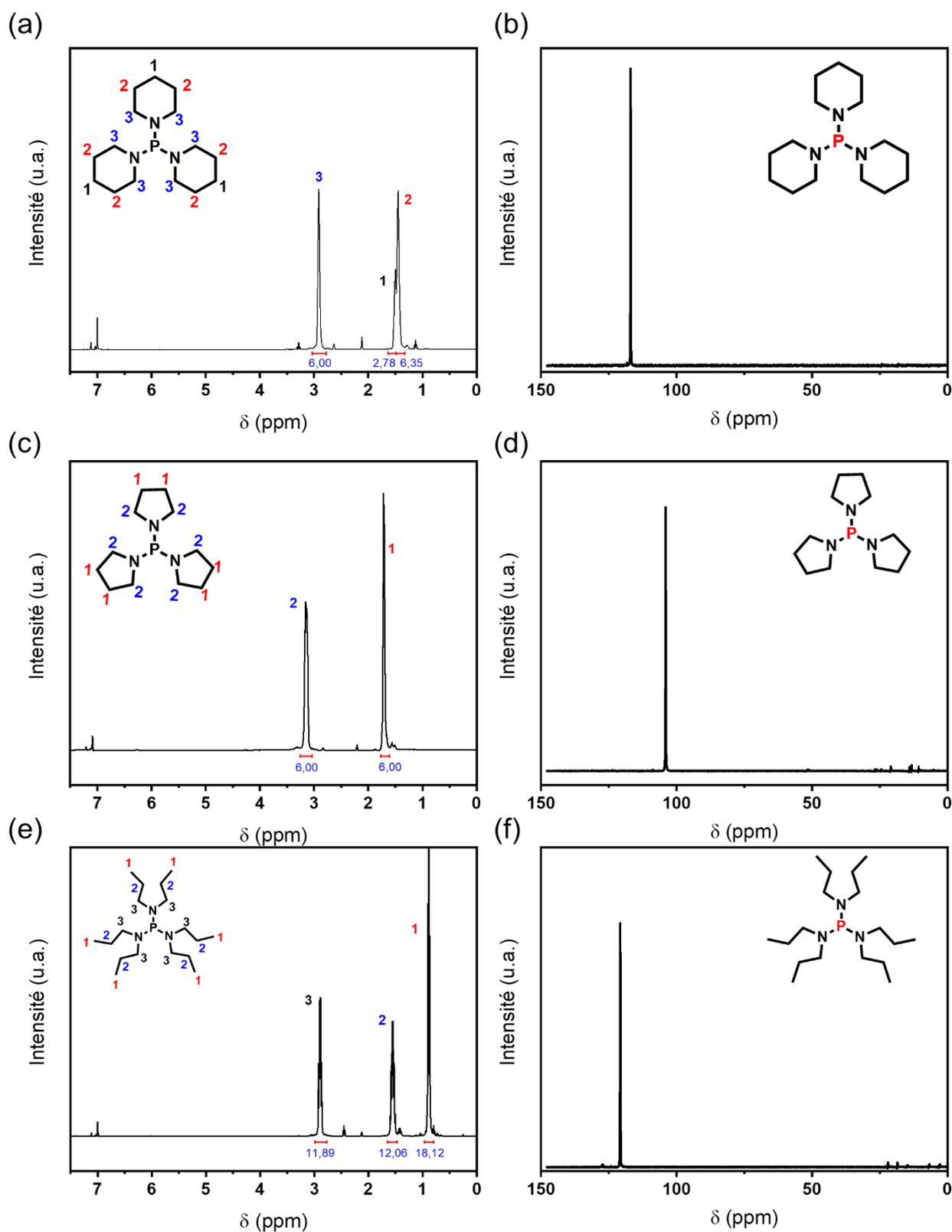


Figure 169 : Spectres RMN a), c), e) ^1H et b), d), f) ^{31}P des aminophosphines décrites dans le mémoire.

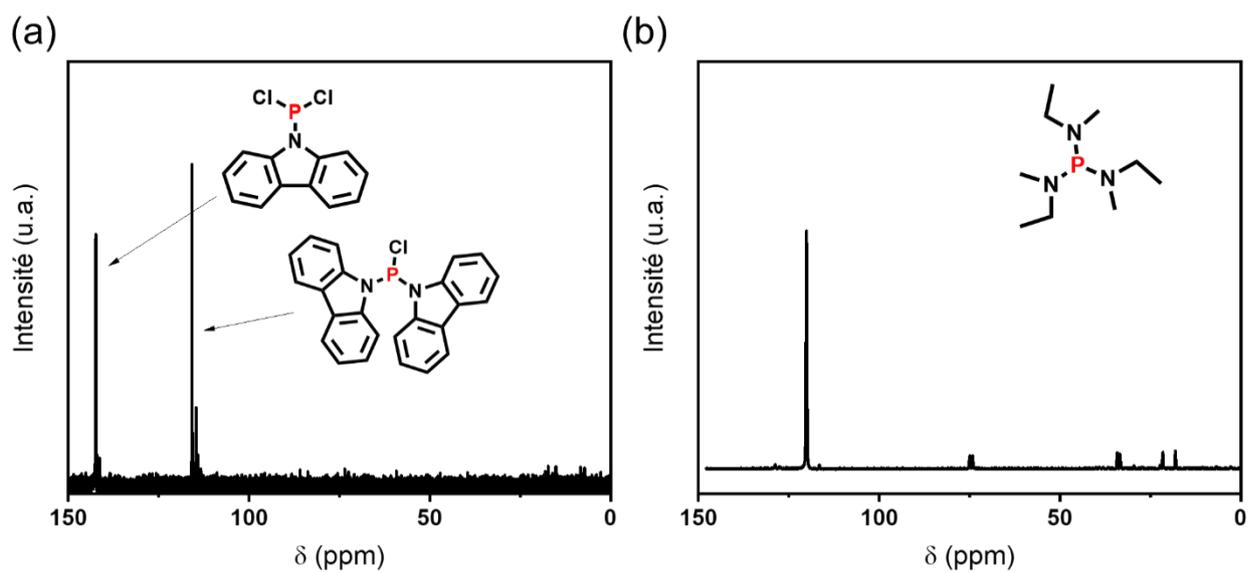


Figure 170 : Spectres RMN ^{31}P obtenus pour lors de l'utilisation a) du carbazole et b) de la *N,N*-éthylméthylamine.

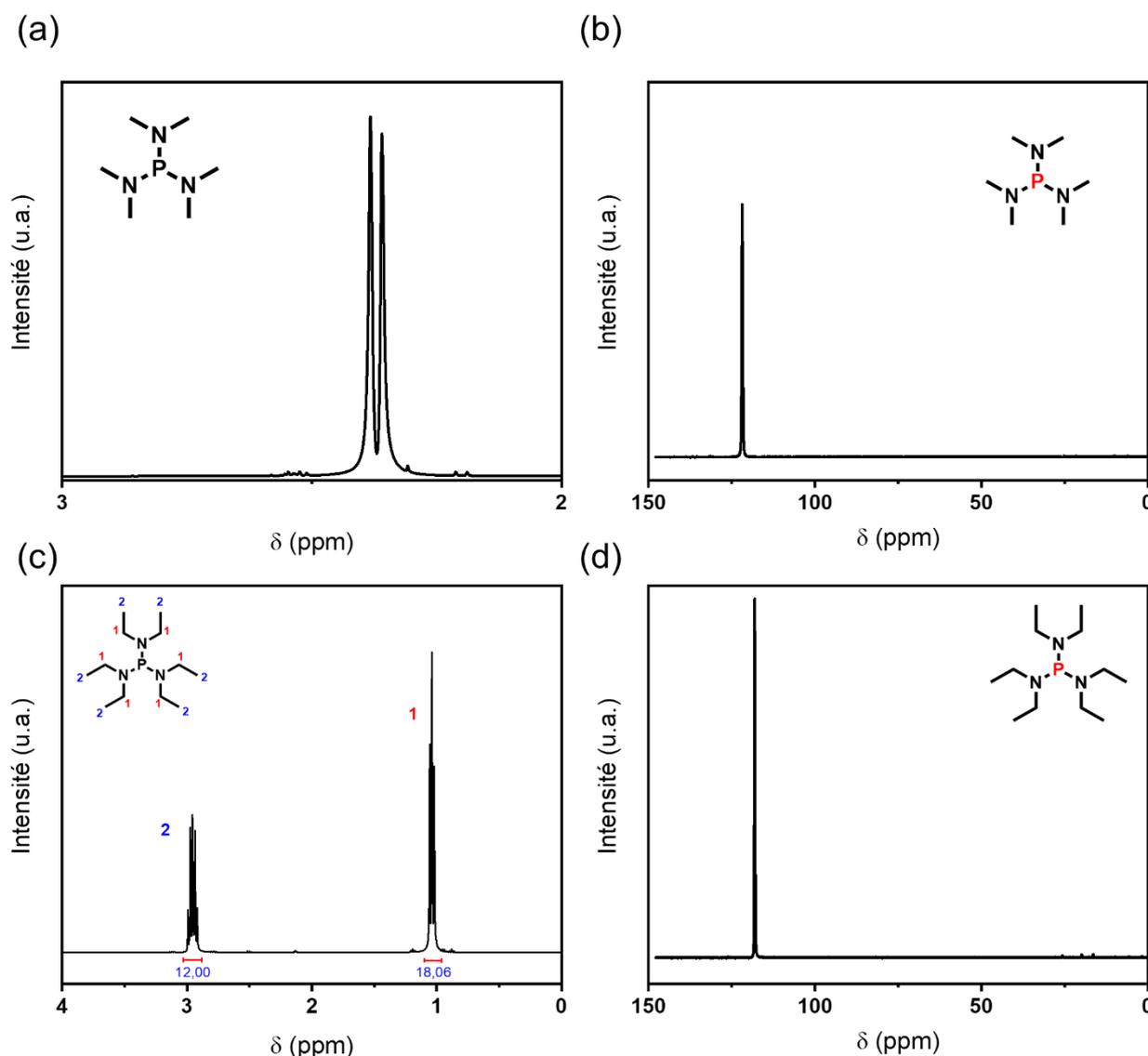


Figure 171 : Spectres RMN a), c) ^1H et b), d) ^{31}P obtenus pour les aminophosphines commerciale tris-(diéthylamino)phosphine et tris-(diméthylamino)phosphine.

E.3. Aminophosphines cycliques : $(\kappa^2\text{-EN})\text{-P}(\text{NEt}_2)$

La *N,N*-1,3-tetraéthyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine et la *N,N*-diéthyl-1,3-diisopropyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine, ont été synthétisées au moyen d'une procédure générale adaptée de la littérature (voir **chapitre II**).

- *Synthèse de la N,N*-1,3-tetraéthyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine et de la *N,N*-diéthyl-1,3-diisopropyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine

6 mmol de la diamine désirée, la triéthylamine (3 éq., 18 mmol, 0,84 mL) et du toluène anhydre (50 mL) sont placés dans un ballon Schlenk de 100 mL, préalablement séché au décapeur thermique. Le mélange est ensuite été refroidi à 0 °C (bain de glace) pendant 10 minutes et PCl_3 (1 éq., 6 mmol, 0,52 mL) est ajouté goutte-à-goutte. Un précipité blanc de chlorure de triéthylammonium apparaît lors

de l'addition de PCl_3 . Ensuite, le mélange est réchauffé à la température ambiante (20 °C) et laissé sous agitation pendant 30 minutes. Le précipité est filtré sous vide, puis la triéthylamine (1,3 éq., 8 mmol, 1,1 mL) et la diéthylamine (1,3 éq., 8 mmol, 0,83 mL) sont ajoutées au filtrat. L'aminophosphine désirée est obtenue après 1,5 heure d'agitation en boîte à gants, filtration sous vide du précipité blanc et évaporation du toluène. Les composés sont obtenus sous la forme d'huiles jaunâtres et sont utilisées sans autre purification.

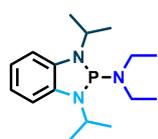
***N,N*-1,3-tetraéthyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine** : $\eta = 78 \%$ (1,02 g). RMN ^{31}P (162 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 108,47. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 0,98 (t, 6H), 1,12 (t, 6H), 2,84 (m, 2H), 2,97 (m, 8H), 3,21 (m, 2H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 14,98 (d), 15,26 (d), 39,19 (d), 42,06 (d), 49,09 (d). Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P de la ***N,N*-1,3-tetraéthyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine** sont présentés à la **figure 172**.

***N,N*-diéthyl-1,3-diisopropyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine** : $\eta = 65 \%$ (0,96 g). RMN ^{31}P (162 MHz, C_6D_6), δ (ppm) : 106,39. RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6), δ (ppm) : 1,02 (t, 6H), 1,16 (dd, 12H), 2,80 (m, 2H), 3,05 (m, 6H), 3,35 (m, 2H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, C_6D_6), δ (ppm) : 15,08 (d), 21,73 (dd), 39,09 (d), 44,33 (d), 46,94 (d). Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P de la ***N,N*-diéthyl-1,3-diisopropyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine** sont présentés à la **figure 173**.

- Synthèse de la ***N,N*-diéthyl-1,3-diisopropyl-benzo-[d]-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine**

La première étape de cette synthèse est réalisée en suivant la procédure publiée par Ould *et al.*¹² à laquelle nous avons apporté de légères modifications. 1,15 g de *N,N'*-diisopropylbenzene-1,2-diamine (1 éq., 2,5 mmol), de la triéthylamine (2,4 éq., 6 mmol, 0,84 mL) et du toluène anhydre (20 mL) sont placés dans un ballon Schlenk de 100 mL, préalablement séché au décapeur thermique. Le mélange est ensuite refroidi à 0 °C (bain de glace) pendant 10 minutes. Du trichlorure de phosphore (PCl_3) (1,2 éq., 3 mmol, 0,26 mL) est ajouté goutte-à-goutte. Un précipité blanc apparaît lors de l'addition de PCl_3 . Le mélange réactionnel est agité à 0 °C pendant 30 minutes, puis le mélange est porté à la température ambiante (20 °C) et laissé sous agitation pendant 24 heures. Le solvant et les matières volatiles sont ensuite éliminés sous vide (0,1 mbar, 40 °C). Le ballon contenant le résidu est ensuite transféré dans une boîte à gants et du toluène (25 mL), de la triéthylamine (3,3 mmol, 0,46 mL) et de la diéthylamine (3,3 mmol, 0,34 mL) sont ajoutés. L'aminophosphine désirée est obtenue après 3 heures d'agitation. Le mélange brut est ensuite filtré avec des filtres en PTFE (0,2 μm) et les matières volatiles sont éliminées par évaporation sous vide. L'huile jaune obtenue est utilisée sans autre purification.

N,N-diethyl-1,3-diisopropyl-benzo-[d]-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine : $\eta = 57 \%$ (0,420 g).



RMN ^{31}P (162 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 91,27. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm) :

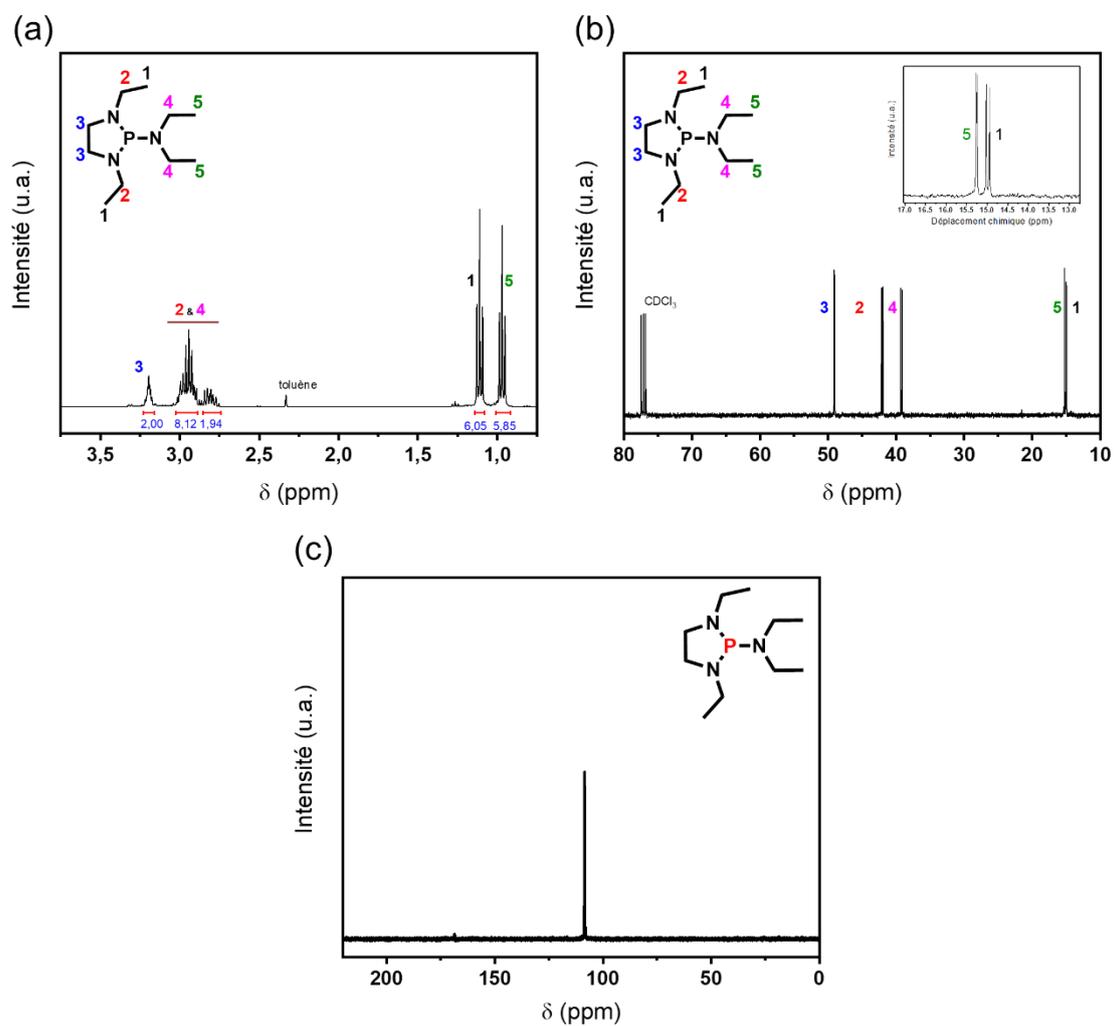
0,98 (t, 6H), 1,46 (t, 12H), 2,80 (s, 2H), 3,98 (m, 2H), 6,60 (m, 2H), 6,72 (m, 2H). RMN

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 14,48, 22,08 (dd), 46,16, 46,43 (d), 106,52,

117,15, 138,00 (C_q), 138,62 (C_q). Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P de la *N,N*-diethyl-

1,3-diisopropyl-benzo-[d]-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine sont présentés à **figure 174**. Le spectre

RMN 2D ^1H - ^{13}C HSQC de la molécule est donné à la **figure 175**.

***N,N*-1,3-tetraethyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine :**Figure 172 : Spectres RMN a) ^1H , b) ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ et c) ^{31}P de l'aminophosphine étudiée

N,N-diéthyl-1,3-diisopropyl-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine :

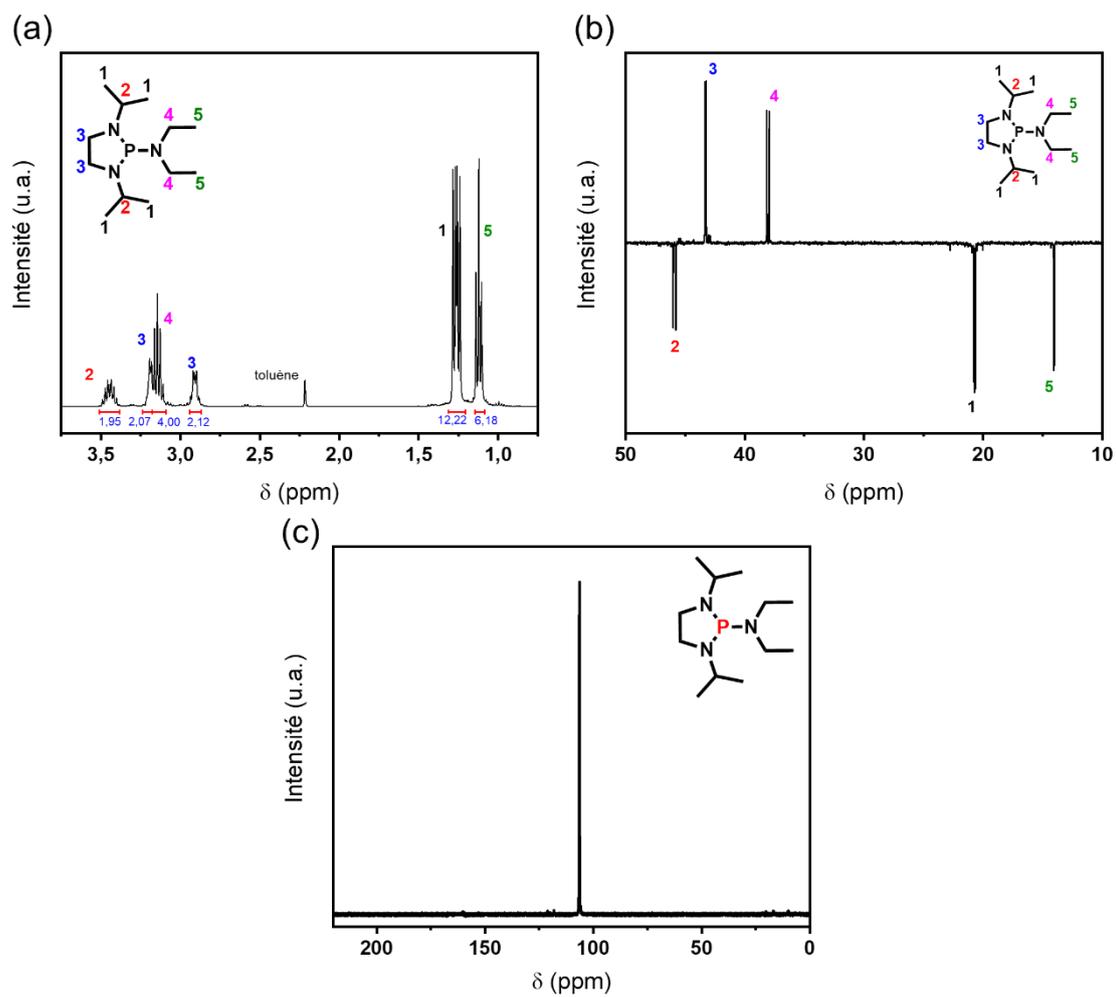


Figure 173 : Spectres RMN a) ^1H , b) ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ et c) ^{31}P de l'aminophosphine étudiée.

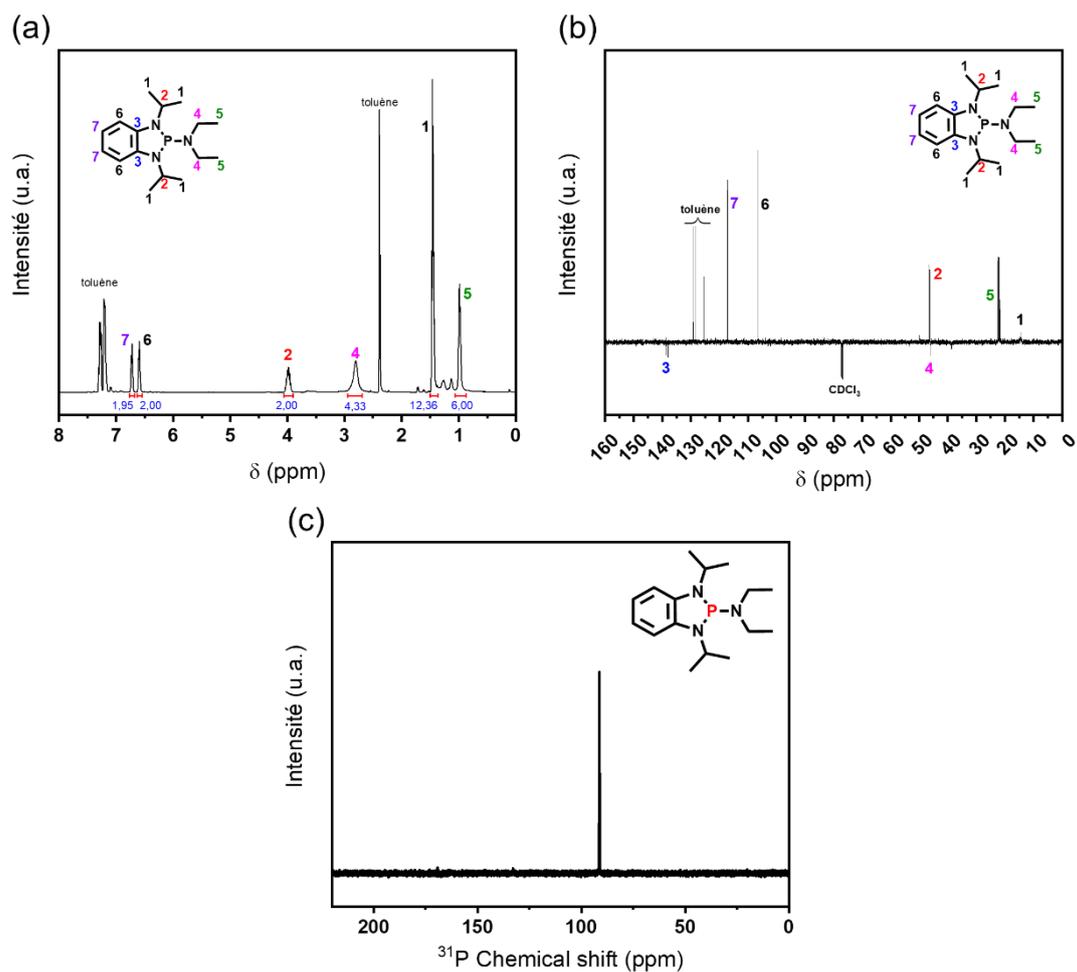
***N,N*-diéthyl-1,3-diisopropyl-benzo-[d]-1,3,2-diazaphospholidin-2-amine :**

Figure 174 : Spectres RMN a) ^1H , b) ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ et c) ^{31}P de l'aminophosphine étudiée.

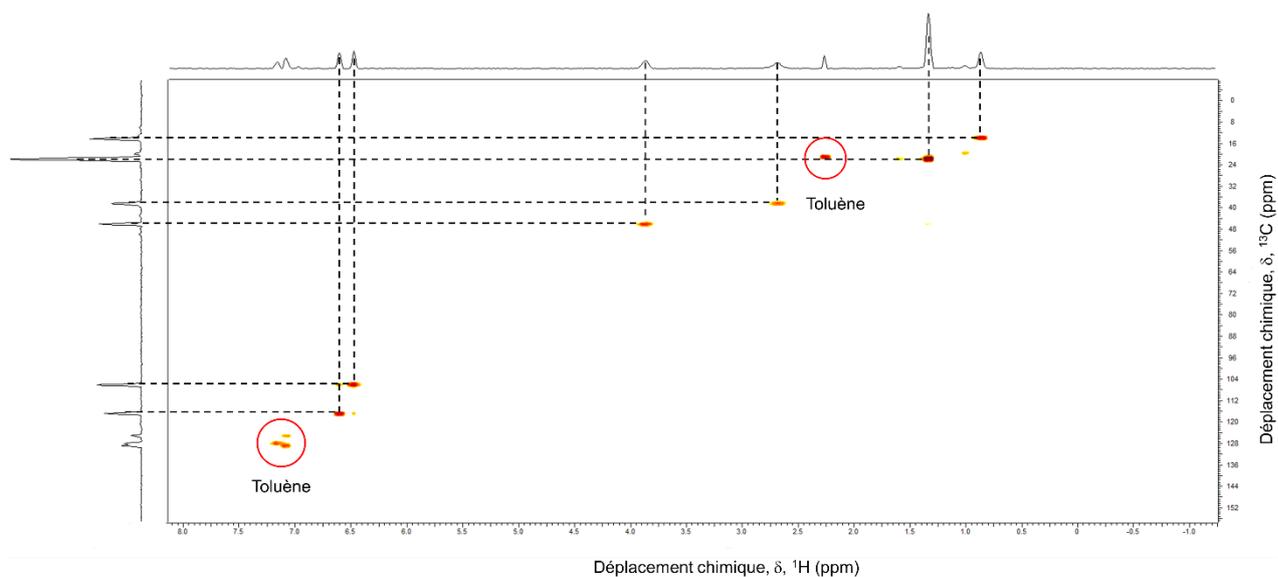


Figure 175 : Spectre RMN ^1H - ^{13}C HSQC de l'aminophosphine considérée.

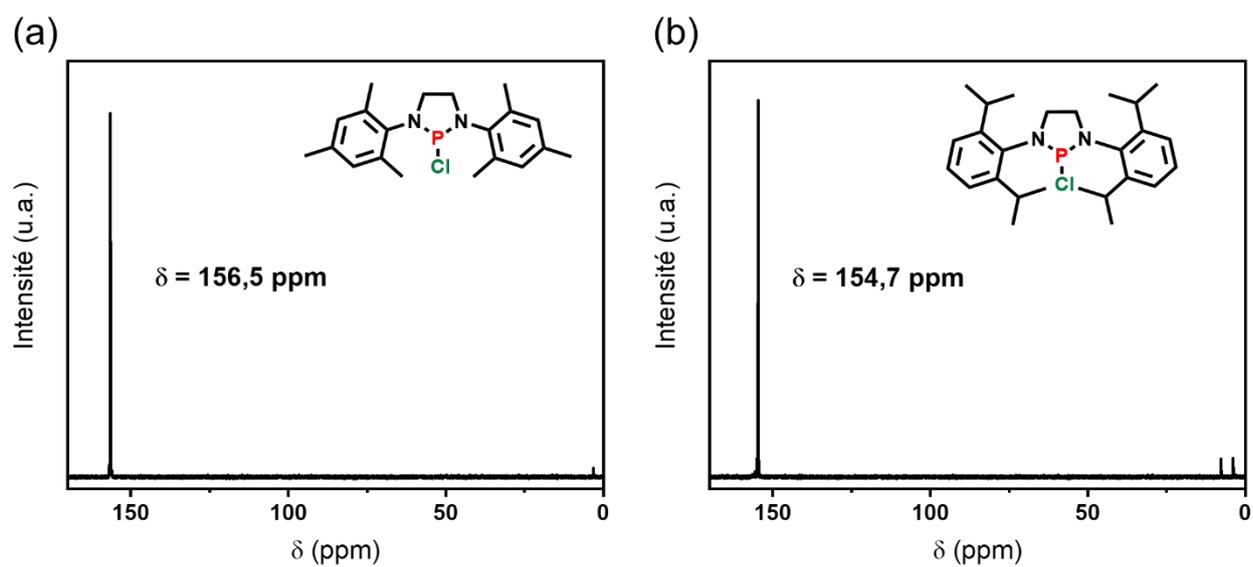
E.4. Spectres RMN des intermédiaires (κ^2 -sEN)PCl

Figure 176 : Spectres RMN ^{31}P des intermédiaires a) (κ^2 -MesEN)PCl et b) (κ^2 -DIPP-EN)PCl.

Annexe F. Calculs relatifs au chapitre II : tailles, concentrations et rendement chimique

F.1. Calcul de la taille des QDs (longueur d'arête L)

Les longueurs d'arête (L) des QDs InP synthétisées ont été calculées grâce à l'équation proposée par Kim *et al.*¹³ présentée ci-dessous.

$$E_{QDs}^{gap} = \frac{C}{L^\alpha} + E_{massif}^{gap} \Leftrightarrow L = \left(\frac{C}{E_{QDs}^{gap} - E_{massif}^{gap}} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

Où E_{QDs}^{gap} et E_{massif}^{gap} correspondent aux énergies associées à la première transition excitonique (spectre UV-Visible) et au gap du matériau massif ($E_{massif}^{gap} = 1,35$ eV). **C** et **α** sont deux paramètres déterminés par les auteurs et correspondent respectivement, dans le cas de QDs tétraédriques, à **4,25** et **0,96** (dans le cas de QDs sphériques $C = 4,28$ et $\alpha = 1,47$). Cette équation a été utilisée, dans le cas de la synthèse de QDs InP tétraédriques.^{13,14}

F.2. Calcul du rendement chimique et détermination de Q_0

Le **rendement de synthèse** a été estimé à partir de calculs proposés par le groupe de Z. Hens en 2015.¹⁵ La série d'équation nécessaire à ce calcul est présentée ci-après.

$$\mu_{i,th} = \frac{4nk\pi|f_{LF}|^2}{n_s\lambda}; |f_{LF}|^2 = \frac{9n_s^4}{(n^2 - k^2 + 2n_s^2)^2 + 4(nk)^2}; f = \frac{A \ln(10)}{\mu_{i,th} l}$$

$$n_{InP} = f \frac{V_{cuvette}}{V_M}; n_{total} = n_{InP} \frac{m_{total}}{m_{prélèvements}}$$

$$\eta = 100 \frac{n_{total}}{n_{InCl_3}}$$

Les différents termes de cette série d'équation sont présentés dans le **tableau 24**. Ces calculs sont retrouvés dans de nombreuses études.¹⁴⁻¹⁶

La **vitesse de disparition des précurseurs** notée Q_0 est déterminée en effectuant une régression linéaire sur les premiers points obtenus sur les tracés $[InP] = f(t)$ (**Figure 177**). En effet, selon plusieurs études, l'absorbance mesurée dans les premiers temps de la cinétique est directement proportionnelle à la quantité d'InP produite par la transformation des précurseurs. Cette grandeur a été utilisée comme approximation afin de nous permettre de comparer le comportement des différentes aminophosphines.

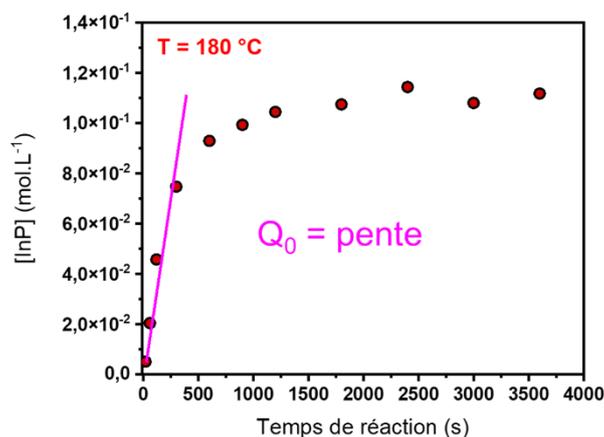


Figure 177 : Graphique illustrant la détermination de Q_0 .

F.3. Calcul de la concentration des QDs

Les concentrations en unités InP et en nanocristaux sont déterminées comme suit.

- Concentration en unités InP

$$[InP](mol.L^{-1}) = f \frac{V_{cuvette}}{V_M V_{réaction}} = \frac{A \ln(10)}{\mu_{i,th} l} \frac{V_{cuvette}}{V_M V_{réaction}}$$

- Concentration en nanocristaux InP

Afin de déterminer la concentration en nanocristaux d'InP il est nécessaire de déterminer le volume d'un QDs tétraédrique.

$$[NCx](mol.L^{-1}) = \frac{n_{InP}}{V_M} \frac{1}{V_{QDs}} \frac{1}{N_a V_{réaction}} \text{ et } V_{QDs} = \frac{L^3}{6\sqrt{2}}$$

Les différents termes de cette série d'équation sont présentés dans le **tableau 24**.

Tableau 24 : Listes des noms, valeurs et unités des termes utilisés dans les équations mentionnées ci-dessus.

Termes	Signification	valeur	unité
A	Absorbance	Prise à 413 nm	-
λ	Longueur d'onde de travail	413	nm
$\mu_{i, th}$	Coefficient intrinsèque d'absorption	848588,57 (toluène)	m ⁻¹
$ f_{LF} $	Facteur de champs local	0,773501 (toluène)	-
n_s	Indice de réfraction du solvant	1,52 (toluène)	-
n	Partie réelle de l'indice de réfraction d'InP massif	4,395	-
k	Partie imaginaire de l'indice de réfraction d'InP massif	1,247	-
f	Fraction volumique d'InP dans le prélèvement	-	-
l	Longueur de la cellule de spectroscopie UV-Visible	1	cm
n_{InP}	Quantité de matière d'unité InP dans le prélèvement	-	mol
$V_{cuvette}$	Volume de suspension dans la cellule de mesure	Calculé à partir de la masse de solvant	m ³
V_M	Volume molaire d'InP massif	$3,0 \cdot 10^5$	m ³ .mol ⁻¹
n_{total}	Quantité de matière d'unité InP dans le milieu réactionnel	-	mol
$m_{prélèvements}$	Masse du prélèvement	-	g
m_{total}	Masse du milieu réactionnel	4,3	g
n_{InCl_3}	Quantité de matière de chlorure d'indium	0,00045	mol
V_{QDs}	Volume d'un QDs	Fonction de la forme des QDs	m ³
[InP]	Concentration molaire en unités InP	-	mol.L ⁻¹
[NCx]	Concentration molaire en nanocristaux	-	mol.L ⁻¹

F.4. Discussion des sources d'erreur

Rendement chimique

Le rendement chimique a été déterminé comme décrit par Tessier *et al.*. McMurtry *et al.* ont discuté en détail des sources d'incertitude possibles. Ils estiment qu'à des rendements élevés ($> 70\%$), l'incertitude sur le rendement en InP est de $\pm 10\%$.

Quelques tests préliminaires réalisés au cours de notre étude (mesure de rendement en triplicat $117 \pm 4\%$) nous amènent à penser qu'une erreur systématique due à l'utilisation des paramètres du matériau InP massif, notamment le coefficient d'extinction, est commise. De plus, la contribution d'autres absorbeurs organiques est également négligée.

Estimation de la taille

Dans le cas de l'estimation de la taille des QDs, trois facteurs sont à prendre en considération :

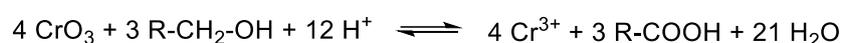
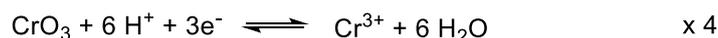
- (1) L'incertitude due à l'utilisation de la formule empirique. Pour le point (1), une erreur de $\pm 0,3$ nm, soit une demie maille cristalline d'InP semble être une erreur raisonnable.¹⁴
- (2) L'erreur due à l'approximation de la position de la transition excitonique dans le cas d'une transition excitonique large. Dans le cas de transitions excitoniques bien définies, le point (2) est négligé aussi.
- (3) L'erreur due à la variation de la forme en fonction de la taille. Le point (3) est négligé dans notre cas. Comme l'ont montré McMurtry *et al.*¹⁴ en étudiant la variation de V_{QDs} pour des formes tétraédrique et sphérique en fonction de la longueur d'onde. Pour des longueurs d'onde inférieures à 550 nm la variation de la forme a un impact minime sur le volume des QDs.

Annexe G. Synthèse et caractérisations de la molécule : (PEG₁₀₀₀-(COOH)₂)

G.1. Protocole de synthèse

La synthèse du PEG₁₀₀₀-(COOH)₂ a été effectuée en se basant sur le protocole décrit dans les travaux de Fishman *et al.*.¹⁷

On utilise les demi-équations électroniques et l'équation-bilan suivante :



Une solution d'oxyde de chrome(VI) (1,769 g – 17,7 mmol – 1,5 éq. électronique / -CH₂-OH) dans 15 mL d'eau dé-ionisée est ajoutée précautionneusement à 4,41 g (4,41 mmol – 1 éq.) de PEG-(OH)₂ préalablement solubilisés dans 75 mL d'eau dé-ionisée et 24 mL d'acide sulfurique concentré. La solution passe d'une couleur orange à une couleur bleue foncée caractéristique des ions Cr³⁺. La solution est ensuite extraite avec 500 mL de CH₂Cl₂ (2 x 200 + 1 x 100 mL), puis les phases organiques sont réunies et séchées sur du sulfate de sodium anhydre. Le solvant est évaporé conduisant à l'obtention du PEG₁₀₀₀-(COOH)₂ sous la forme d'une huile incolore. En laissant celle-ci reposer à froid (8 °C), le PEG₁₀₀₀-(COOH)₂ cristallise (m_{isolée} = 4,2 g – 4,2 mmol, η = 95 %).

G.2. Caractérisations

Dans un premier temps, le PEG-(COOH)₂ est caractérisé par RMN ¹H (**Figure 178**). On peut voir l'apparition d'un pic à δ = 4,15 ppm, caractéristique d'un -CH₂ en position α d'un acide carboxylique. Afin de confirmer l'obtention du composé désiré, un titrage acide base est effectué.

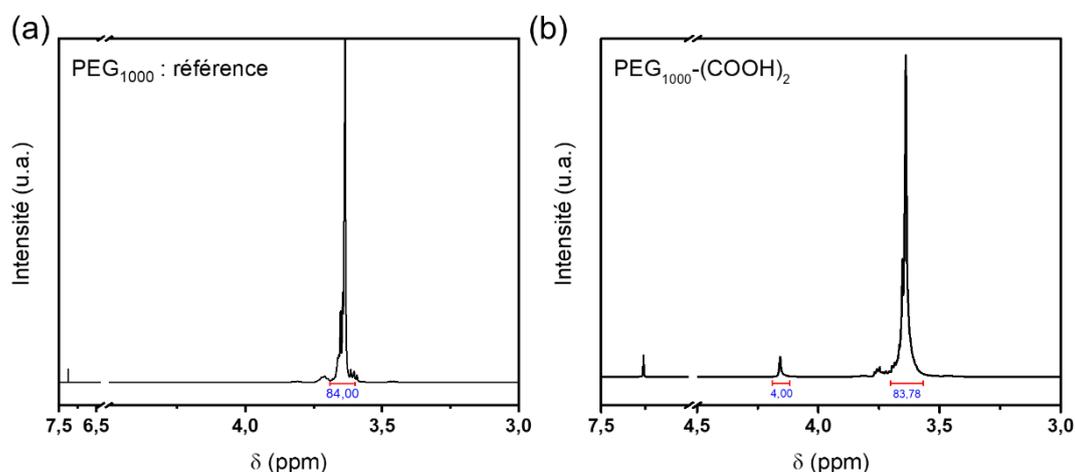


Figure 178 : Spectres RMN ¹H a) du PEG₁₀₀₀ commercial et b) du PEG₁₀₀₀-(COOH)₂ dans CDCl₃.

Une solution de soude de concentration $0,0103 \text{ mol.L}^{-1}$ est placée dans une burette. $0,0473 \text{ g}$ de produit précédemment isolé sont introduits dans un bécher contenant 5 mL d'eau dé-ionisée ($[\text{PEG}_{1000}\text{-(COOH)}_2] = 9,46 \text{ mmol.L}^{-1}$). Le mélange est agité jusqu'à dissolution complète du $\text{PEG}_{1000}\text{-(COOH)}_2$, le titrage est réalisé et conduit à un volume équivalent de $8,9 \text{ mL}$ est obtenu ($V_{\text{eq, th}} = 9,1 \text{ mL}$), ce qui correspond à $1,95 \text{ COOH}$ par molécule de PEG_{1000} , ce qui est très proche de la valeur attendue (2) et correspond à un rendement de 98% .

Annexe H. Synthèse des matrices espaceur-HDL et préparation de films composites

H.1. Synthèse du système bola-HDL

Le protocole général d'élaboration du bola-HDL est basé sur la méthode dite polyol. 3 g de bola, 0,846 mmol (0,137 g – 1 éq.) d' $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})$, 1,69 mmol (0,371 g – 2 éq.) de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 26 mL de 2-butoxyéthanol sont dispersés dans un ballon tricol à fond rond de 100 mL. Le mélange est ensuite chauffé à 80 °C. Après 90 minutes, le pH est ajusté à 8 à l'aide d'une solution d'hydroxyde d'ammonium (28-30 %_m). Ensuite, 11,4 ml d'eau sont ajoutés, toujours sous agitation, afin d'ajuster le taux d'hydrolyse. Après 12 h, le mélange est centrifugé et la pâte résultant est placée dans une étuve à 40 °C. On obtient alors le composé hybride bola-HDL sous forme de pâte.

H.2. Synthèses des matrices DS / CO₃ / AT-HDL

Les composés DS-HDL, CO₃-HDL et AT-HDL ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation, en une seule étape, sous atmosphère d'azote et à température ambiante. Pour le composé DS-HDL, 7,12 mmol (2,12 g – 2 éq.) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 3,56 mmol (1,34 g – 1 éq.) d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 50 mL d'eau désionisée. Cette solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à 50 mL de solution aqueuse SDS (3,56 mmol – 1,03 g – 1 éq.) sous agitation vigoureuse. Le pH de la solution est maintenu à 9,5 en ajoutant une solution de NaOH de 1 mol.L⁻¹. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 12 heures, puis est centrifugé et lavée à l'eau distillée. La pâte obtenue est séchée une nuit à l'étuve (40 °C). On obtient alors les matrices espaceur-HDL sous forme de poudres blanches.

Dans le cas de la matrice AT-HDL, 1,78 mmol (0,30 g – 0,5 éq.) d'acide téréphtalique ont été utilisées permettant de tenir compte de la liaison de l'espaceur avec deux feuillettes (effet pilier).

H.3. Elaboration des films composites

Le silicone utilisé, de type polydiméthylsiloxane (PDMS – $(\text{H}_3\text{C})[\text{Si}(\text{RCH}_3)\text{O}]_n(\text{CH}_3)$ où $\text{R} = -\text{CH}_3$ et parfois $-\text{H}$), est bi-composant avec une partie appelée A et une seconde appelée B (Bluesil™ RTV 141 A&B - Elkem) :

- La « partie A » (90 % en poids), composée majoritairement de PDMS peut être durcie par réaction de polyaddition.
- La « partie B » contenant des groupements vinyle (remplaçant les extrémités $-\text{CH}_3$ du PDMS) et un catalyseur, (un complexe de platine de type catalyseur de Karstedt (**Figure 179**) – 10 % en poids). Cette partie permet de rendre possible la polyaddition.

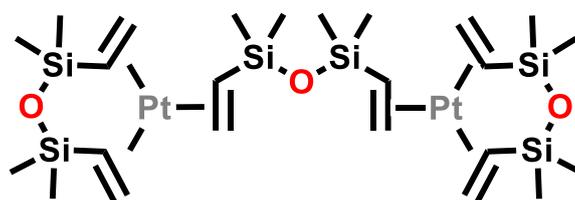


Figure 179 : Structure chimique du catalyseur de Karstedt.

Le film composite bola-LDH avec un taux de charge QD de 0,27 % en poids est élaboré selon le procédé suivant : 6,21 g de la partie A et 0,6 g de gel QD-bola-LDH sont mélangés à l'aide d'un mélangeur mécanique (mélangeur centrifuge planétaire à vide « Thinky Mixer » - **Figure 180a**) à 500 tours par minute pendant 10 minutes (**mélange 1**). Le mélange est ensuite introduit dans un laminoir tri-cylindre (Exakt80E - **Figure 180b**) pour obtenir un mélange homogène (**mélange 2**). 0,69 g de la partie B sont ajoutés au **mélange 2**, l'ensemble est à nouveau introduit dans le Thinky Mixer et conduit au **mélange 3**. Celui-ci est mise en forme, sur une toile en polycarbonate, grâce à un banc d'enduction (Elcometer 4340 - **Figure 180c**). Le banc est porté à 40 °C et la hauteur de lame de couteau, permettant de contrôler l'épaisseur du film, est réglé à 200 μm . Finalement, le film obtenu est laissé à 80 °C pendant 2 h pour garantir la réticulation complète du polymère. L'épaisseur du film est mesurée à l'aide d'une jauge d'épaisseur de revêtement Elcometer 456 (**Figure 180d**).

La même procédure est utilisée pour l'obtention des films Silicone/QD-DS-LDH, Silicone/QD-CO₃-HDL, Silicone/QD-TA-HDL, Silicone/QD et Silicone seul.

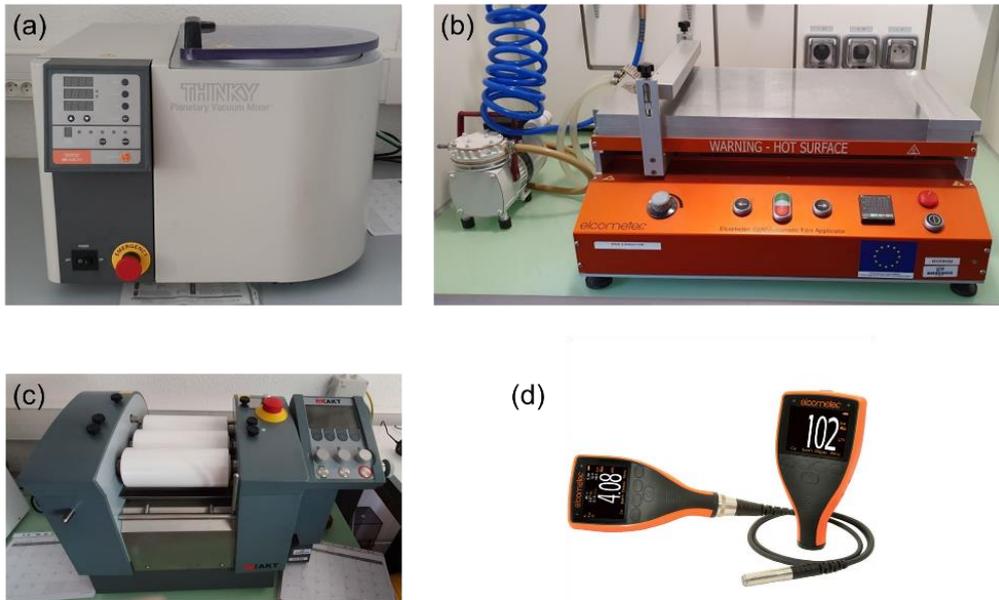


Figure 180 : a) mélangeur centrifuge planétaire à vide « Thinky Mixer », b) applicateur de film automatique Elcometer 4340, c) laminoir tri-cylindre Exakt80E et d) jauge d'épaisseur de revêtement Elcometer 456.

Annexe I. Calculs relatifs au chapitre IV : distances interlamellaires

Comme expliqué dans le **chapitre IV**, lors de l'analyse d'un diffractogramme des rayons X d'un matériau lamellaire, comme les HDL, on constate l'apparition des différents pics caractéristiques de la structure du matériau (**Figure 181**).

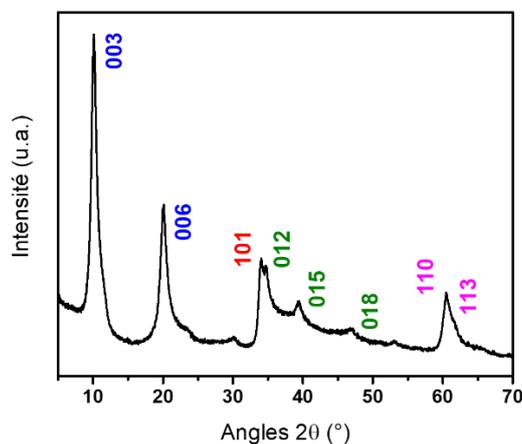


Figure 181 : Diffractogramme de rayons X d'un nitrate-HDL (noté $\text{NO}_3\text{-HDL}$) de composition Zn_2Al .

Afin de calculer les distances interlamellaires, la loi de Bragg (ordre de diffraction 1) est utilisée.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Où λ (nm) est la longueur du faisceau de rayons X ($\lambda_{\text{Cu}} = 0,15418$ nm), d_{hkl} (nm) est la distance correspondant au plan réticulaire (hkl), θ ($^\circ$) est l'angle de diffraction.

- Pour le pic (003) (1^{er} harmonique), où $2\theta = 10,04^\circ$ on obtient :

$$\lambda = 2d_{003} \sin \theta \text{ et } d_{003} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

On obtient alors $d_{003} = 0,88$ nm.

- De la même façon, pour le pic (006) (2nd harmonique), où $2\theta = 20,03^\circ$

$$\lambda = 2d_{006} \sin \theta \text{ et } d_{006} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Dans ce cas $d_{006} = 0,44$ nm.

- On procède de la même façon avec tous les harmoniques qui apparaissent sur les diffractogrammes obtenus.

Afin de calculer la distance interlamellaire, il suffit de multiplier la distance calculée par l'ordre de l'harmonique observé (n), selon. $d_{\text{interlamellaire}} = n d_{00(3+3(n-1))}$.

ANNEXES

On obtient alors $d_{\text{interlamellaire}} = d_{003} = 2d_{006} = 3d_{009}$ etc. Dans l'exemple présenté plus haut :
 $d_{\text{interlamellaire}} = d_{003} = 2d_{006} = 0,88 \text{ nm}$.

Références des annexes

- (1) Barros, A. Luminophores Inorganiques sans Terre Rare Pour l'éclairage LEDs : Synthèse, Caractérisations et Évaluation Des Performances, Université Blaise Pascal, 2021.
- (2) Mullin, J. W. Crystal Growth. In *Crystallization (4th Edition)*; 2001; pp 216–285.
- (3) Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (49), 12278–12285. <https://doi.org/10.1021/jp012229m>.
- (4) Park, J.; Joo, J.; Soon, G. K.; Jang, Y.; Hyeon, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (25), 4630–4660. <https://doi.org/10.1002/anie.200603148>.
- (5) Sugimoto, T. Preparation of Monodispersed Colloidal Particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *28*, 65–108.
- (6) De Roo, J.; De Keukeleere, K.; Hens, Z.; Van Driessche, I. From Ligands to Binding Motifs and beyond; The Enhanced Versatility of Nanocrystal Surfaces. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (34), 13277–13283. <https://doi.org/10.1039/c6dt02410f>.
- (7) Ruberu, T. P. A.; Albright, H. R.; Callis, B.; Ward, B.; Cisneros, J.; Fan, H. J.; Vela, J. Molecular Control of the Nanoscale: Effect of Phosphine-Chalcogenide Reactivity on CdS-CdSe Nanocrystal Composition and Morphology. *ACS Nano* **2012**, *6* (6), 5348–5359. <https://doi.org/10.1021/nn301182h>.
- (8) Shuklov, I. A.; Mikhel, I. S.; Nevidimov, A. V.; Birin, K. P.; Dubrovina, N. V.; Lizunova, A. A.; Razumov, V. F. Mechanistic Insights into the Synthesis of Telluride Colloidal Quantum Dots with Trioctylphosphine-Tellurium. *ChemistrySelect* **2020**, *5* (38), 11896–11900. <https://doi.org/10.1002/slct.202002711>.
- (9) Hintermann, L. Expedient Syntheses of the N-Heterocyclic Carbene Precursor Imidazolium Salts IPr.HCl, IMes.HCl and IXY.HCl. *Belstein J. Org. Chem.* **2007**, *3* (22).
- (10) Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Huang, J.; Nola, S. P. Amination Reactions of Aryl Halides with Nitrogen-Containing Reagents Mediated by Palladium/Imidazolium Salt Systems. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (23), 7729–7737.
- (11) Igarashi, T.; Tayama, E.; Iwamoto, H.; Hasegawa, E. Carbon-Carbon Bond Formation via Benzoyl Umpolung Attained by Photoinduced Electron-Transfer with Benzimidazolines. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (50), 6874–6877.
- (12) Ould, D. M. C.; Rigby, A. C.; Wilkins, L. C.; Adams, S. J.; Platts, J. A.; Pope, S. J. A.; Richards, E.; Melen, R. L. Investigations into the Photophysical and Electronic Properties of Pnictoles and Their Pnictenium Counterparts. *Organometallics* **2018**, *37* (5), 712–719. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00564>.
- (13) Kim, K.; Yoo, D.; Choi, H.; Tamang, S.; Ko, J. H.; Kim, S.; Kim, Y. H.; Jeong, S. Halide-Amine Co-Passivated Indium Phosphide Colloidal Quantum Dots in Tetrahedral Shape. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (11), 3714–3718. <https://doi.org/10.1002/anie.201600289>.
- (14) McMurtry, B. M.; Qian, K.; Teglassi, J. K.; Swarnakar, A. K.; De Roo, J.; Owen, J. S. Continuous Nucleation and Size Dependent Growth Kinetics of Indium Phosphide Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (10), 4358–4368. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01561>.
- (15) Tessier, M. D.; Dupont, D.; De Nolf, K.; De Roo, J.; Hens, Z. Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (13), 4893–4898. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02138>.

ANNEXES

- (16) Yu, S.; Fan, X. B.; Wang, X.; Li, J.; Zhang, Q.; Xia, A.; Wei, S.; Wu, L. Z.; Zhou, Y.; Patzke, G. R. Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution with Ligand Engineered All-Inorganic InP and InP/ZnS Colloidal Quantum Dots. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06294-y>.
- (17) Fishman, A.; Acton, A.; Lee-Ruff, E. A Simple Preparation of PEG-Carboxylates by Direct Oxidation. *Synth. Commun.* **2004**, *34* (12), 2309–2312. <https://doi.org/10.1081/SCC-120038518>.

Communications scientifiques

Articles avec comité de lecture

1. **Valleix R.**, Zhang Q., Boyer D., Chadeyron G., Y., Okuno H., Fabrice Leroux F. A First Wide-Open LDH Structure Hosting InP/ZnS QDs: A New Route Toward Efficient and Photo-Stable Red-Emitting Phosphor. *Adv. Mater.* **2021**, 2103411 (doi : 10.1002/adma.202103411).

RESEARCH ARTICLE

ADVANCED
MATERIALS
www.advmat.de

A First Wide-Open LDH Structure Hosting InP/ZnS QDs: A New Route Toward Efficient and Photostable Red-Emitting Phosphor

Rodolphe Valleix, Qian Zhang, Damien Boyer,* Philippe Boutinaud, Geneviève Chadeyron,
Yongjun Feng, Hanako Okuno, François Réveret, Horst Hintze-Bruening, and Fabrice Leroux*

2. **Valleix R.**, Cisnetti F., Okuno H., Boutinaud P., Chadeyron G., Boyer D. Towards the Size Control of Indium Phosphide Quantum Dots using Sterically Hindered Aromatic Secondary Amine. **2021**, accepté (doi : 10.1021/acsanm.1c02577).

ACS APPLIED
NANO MATERIALS

www.acsanm.org

Article

Size-Controlled Indium Phosphide Quantum Dots for Bright and Tunable Light Emission by Simple Hindered Diamine Addition

Rodolphe Valleix, Federico Cisnetti, Hanako Okuno, Philippe Boutinaud, Geneviève Chadeyron,
and Damien Boyer*

3. Cordonnier A., Boyer D., Besse S., **Valleix R.**, Mahiou R., Quintana M., Briat A., Benbakkar M., Penault-Llorca F., Maisonial-Besset A., Maunit B., Tarrit S., Vivier M., Witkowski T., Mazuel L., Degoul F., Miot-Noirault E., Chezal J-M. Synthesis and in vitro preliminary evaluation of prostate-specific membrane antigen targeted upconversion nanoparticles as a first step towards radio/fluorescence-guided surgery of prostate cancer. *J. Mater. Chem. B.* **2021**, 9, 7423-7434.
4. Zhang Q., Feng Y., **Valleix R.**, Chadeyron G., Boyer D., Leroux F. Co-Assembled Photoactive Organic Molecules into Layered Double Hydroxide as Fluorescent Fillers for Silicone Films. *Mater. Today Commun.* **2021**, 28, 102479.
5. Lin Q., Huang X., Ramachandran S., Wang X., Boonsin R., Khendriche Y., **Valleix R.**, Roblin J-P., Boyer D., Chadeyron G., Zucchi G. 2,2'-Bipyrimidine as a Building Block for the Design of Emissive Conjugated Polymers for Hybrid LED Lighting, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, 2, 12, 5581-5591.

Communications orales

1. Journée du groupe français des luminophores (GFL2019) ; Grenoble, France ; Juin 2019.

2. 10^e Rencontre franco-russe sur les Nanosciences et Nanotechnologies ; Clermont-Ferrand, France ; Juin 2019.
3. Flash talk ; Bad-Honnef, Allemagne ; Juillet 2019.
4. SFNano C’Nano joint meeting 2019 ; Dijon, France ; Décembre 2019.
5. Journée C’Nano Auvergne-Rhône-Alpes; Clermont-Ferrand (virtuel) ; France ; Juin 2021.
6. E-MRS fall meeting ; Clermont-Ferrand (virtuel); Septembre 2021. (**graduate student award symp. R**).
7. Fourth international conference on optics, photonics and lasers ; Corfou ; Grèce ; Octobre 2021.

Ce travail de thèse est consacré aux nanocristaux semi-conducteurs de phosphure d'indium (InP), une famille de quantum dots (QDs) sans cadmium. Les QDs InP ont été synthétisés par la méthode d'injection à haute température à partir d'aminophosphines et d'halogénures d'indium dans l'oléylamine, un solvant coordinant. L'ajout d'une diamine inhibitrice de la réactivité du précurseur de phosphore au cours de la synthèse, la DIBA, s'est avéré être une méthode efficace et innovante pour contrôler la dimension des QDs tout en conservant une distribution de taille étroite. Un mécanisme réactionnel a été proposé en corrélant les résultats obtenus par des analyses de spectrométrie RMN ^{31}P et de spectroscopie UV/Visible réalisées pour une étude cinétique de formation des QDs InP avec différentes concentrations en DIBA à 180°C . Des résultats prometteurs ont été obtenus pour des tests préliminaires en photocatalyse menées à partir de cœurs d'InP pour la dépollution de l'air et la photoproduction d'hydrogène. Des échantillons cœur/coquille de type InP/ZnS ont été ensuite élaborés pour conférer des propriétés de photoluminescence aux QDs en favorisant la recombinaison radiative des excitons. La fonctionnalisation des QDs et en particulier un échange des ligands de surface a permis de les rendre compatibles avec des solvants très variés (chloroforme, éthanol, eau). Les QDs InP/ZnS ont été intercalés dans des matrices hydroxyde double lamellaire (HDL) Zn-Al organo-modifiées au moyen d'une molécule amphiphile, le bola. Cette dernière se caractérise par une longue chaîne carbonée compatible avec la taille des QDs (~ 7 nm). Cette intercalation dans les galeries du matériau lamellaire a été confirmée par des analyses DRX/SAXS combinées à des caractérisations par spectroscopie IR et MET. Les performances optiques des composés QD-bola-HDL sont similaires à celles des QDs dans le chloroforme, indiquant l'existence de distances QD-QD suffisantes pour éviter tout transfert inter QD et donc la diminution de leur intensité de fluorescence. Par ailleurs, l'incorporation des QDs dans une matrice HDL a permis d'améliorer leur stabilité sous contrainte photonique, ce qui a été mis en évidence par une étude sous irradiation continue UV/bleu. Enfin, l'élaboration de prototypes de LED blanche à partir de films silicone/QD-bola-HDL émettant dans le rouge et associés à un film silicone/YAG:Ce $^{3+}$ et une LED bleu a permis de produire une lumière blanche chaude (3576 K) à haut IRC (94).

Mots clés : Nanocristaux, aminophosphines, diamines, phosphure d'indium, InP, hydroxyde double lamellaire, intercalation

This thesis work is devoted to indium phosphide (InP) semiconductor nanocrystals, a family of cadmium-free quantum dots (QDs). InP QDs were synthesized by the hot injection method from aminophosphines and indium halides in oleylamine, a coordinating solvent. The addition of a diamine inhibitor of phosphorus precursor reactivity during the synthesis, DIBA, proved to be an effective and innovative method to control the size of the QDs while maintaining a narrow size distribution. A reaction mechanism was proposed by correlating the results obtained from ^{31}P NMR spectrometry and UV/Visible spectroscopy analyses carried out for a kinetic study of InP QDs formation with different DIBA concentrations at 180°C . Promising results were obtained for preliminary photocatalysis tests using InP cores for air pollution control and hydrogen photoproduction. InP/ZnS core/shell samples were then developed to impart photoluminescence properties to the QDs by promoting radiative exciton recombination. The functionalization of the QDs and in particular an exchange of the surface ligands made it possible to make them compatible with a wide variety of solvents (chloroform, ethanol, water). The InP/ZnS QDs were intercalated in Zn-Al double lamellar hydroxide (LDH) matrices organo-modified by means of an amphiphilic molecule, bola. The latter is characterized by a long carbon chain compatible with the size of the QDs (~ 7 nm). This intercalation in the galleries of the lamellar material was confirmed by XRD/SAXS analyses combined with IR spectroscopy and TEM characterizations. The optical performances of the QD-bola-HDL compounds are similar to those of the QDs in chloroform, indicating the existence of sufficient QD-QD distances to avoid any inter-QD transfer and thus the decrease of their fluorescence intensity. Furthermore, the incorporation of QDs into an HDL matrix improved their stability under photonic stress, which was demonstrated by a study under continuous UV/blue irradiation. Finally, the elaboration of white LED prototypes from red emitting silicone/QD-bola-HDL films associated with a silicone/YAG:Ce $^{3+}$ film and a blue LED allowed the production of a warm white light (3576 K) with high CRI (94).

Keywords: Nanocrystals, aminophosphines, diamines, indium phosphide, InP, layered double hydroxide, intercalation